

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Juli 2005 (07.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/061659 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C09K 11/78,  
11/79, 11/80

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002756

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Dezember 2004 (16.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 60 546.0 22. Dezember 2003 (22.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): PATENT-TREUHAND- GESELLSCHAFT FÜR  
ELEKTRISCHE GLÜHLAMPEN MBH [DE/DE];  
Hellabrunner Str. 1, 81543 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FIEDLER, Tim  
[DE/DE]; Siebenbürgener Str., 81377 München (DE).  
FRIES, Torsten [DE/DE]; Goethestr. 6, 86391  
Stadtbergen (DE). JERMANN, Frank [DE/DE];  
Klara-Ziegler-Bogen 187, 81739 München (DE).  
ZACHAU, Martin [DE/DE]; Pfarrer-Unsin-Str. 17,  
82269 Geltendorf (DE). ZWASCHKA, Franz [DE/DE];  
Egerländerstr. 31, 85737 Ismaning (DE).

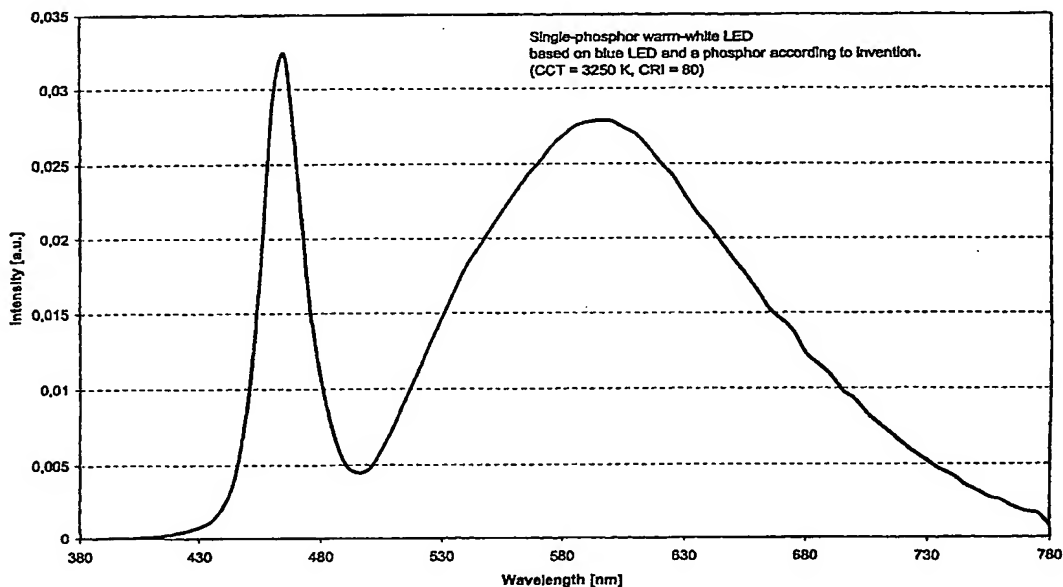
(74) Gemeinsamer Vertreter: PATENT-TREUHAND-  
GESELLSCHAFT FÜR ELEKTRISCHE GLÜH-  
LAMPEN MBH; Postfach 22 16 34, 80506 München  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LUMINOUS SUBSTANCE AND LIGHT SOURCE COMPRISING SUCH A LUMINOUS SUBSTANCE

(54) Bezeichnung: LEUCHTSTOFF UND LICHTQUELLE MIT DERARTIGEM LEUCHTSTOFF



(57) Abstract: The invention relates to a luminous matter having garnet structure which is characterized by the addition of Si. It is especially suitable for the photonic excitation by light sources having an emission wavelength of from 250 and 550 nm.

(57) Zusammenfassung: Ein Leuchtstoff mit Granatstruktur zeichnet sich durch die Zugabe von Si aus. Er eignet sich vor allem zur photonischen Anregung durch Lichtquellen mit einer Emission zwischen 250 und 550 nm.

WO 2005/061659 A1



MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## **Titel: Leuchtstoff und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff**

### **Technisches Gebiet**

Die Erfindung geht aus von einem Leuchtstoff und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um einen Granat-basierten Leuchtstoff, der sich zur Anwendung bei Lichtquellen wie LEDs und Lampen eignet.

### **Stand der Technik**

- 5 Aus der DE-GM 201 08 013 ist bereits ein Leuchtstoff und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff bekannt, bei dem ein Leuchtstoff ein Granat bestimmter Seltene Erden ist. die Anwendung verschiedener Seltene Erden gibt die Möglichkeit, den Farbort des Leuchtstoffs in gewissen Grenzen einzustellen. Allerdings sind derartige Leuchtstoffe, wenn nicht Y die hauptsächliche Komponente des von Seltene Erden-
- 10 besetzten Gitterplatzes darstellt, wenig stabil oder sie besitzen wenig Effizienz oder nur geringe Absorptionsfähigkeit. Zwar kann im Granat Al durch Ga teilweise ersetzt werden. insbesondere bei diesen bekannten Leuchtstoffen mit Farbort im Grünen Spektralbereich ist die Anregbarkeit und damit einhergehend die Effizienz der Kon-
- 15 version nicht zufriedenstellend. Eine weitere Beschränkung des gewünschten Farborts eines bekannten Granat-Leuchtstoffs zur Realisierung einer weißen LED liegt darin, dass des öfteren eine relativ hohe Cer-Konzentration dafür erforderlich ist, die jedoch herstellungstechnisch nur sehr aufwendig zu realisieren ist.

- Bisher mussten zur Realisierung bestimmter Farborte, die beispielsweise einer neutralweißen oder warmweißen Lichtfarbe entsprechen, die Kombination mehrerer
- 20 Leuchtstoffe angewendet werden. Dieses Zweikomponenten-System hat prinzipiell mehrere Nachteile: Der langwelligere Leuchtstoff absorbiert i. allg. die Emission des kürzerwelligeren. Des weiteren müssen die Partikelgrößen der Leuchtstoffe aufeinander abgestimmt sein, damit keine Agglomeration oder Sedimentation auftritt. Hinzu

- 2 -

kommt, dass die Leuchtstoffe in einem exakten Mischungsverhältnis sehr homogen gemischt werden müssen, um Farbortschwankungen zu vermeiden. Schließlich zeigen die bekannten Leuchtstoffe im allgemeinen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit, wodurch eine Farbortdrift beim Dimmen der LED oder unterschiedlichen Umgebungstemperaturen entstehen kann.

### Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, der sich durch Robustheit und hohe Sensibilität für die Wahl des Farbort in einem weiten Bereich des Farbdigramms auszeichnet

10 Eine weitere Aufgabe ist die Herstellung eines hocheffizienten, stabilen Grünleuchtstoffs mit Granatstruktur für den Einsatz in vollfarbtauglichen LEDs auf der Basis einer kurzwellig emittierenden, beispielsweise im Blauen emittierenden Primär-LED mit langer Lebensdauer ermöglicht.

15 Eine weitere Aufgabe ist die Herstellung eines hocheffizienten Granatleuchtstoffs mit genau abgestimmten Farbort für die photonische Anregung, insbesondere durch weiße LEDs, sowie die Bereitstellung einer Lichtquelle, insbesondere einer weißen LED mit neutral- bis warmweißer Lichtfarbe mit nur einem Leuchtstoff als Konverter. Bei Verwendung eines einzigen Leuchtstoffs lassen sich Farbortschwankungen einschränken und die Produktion wird einfacher, da es keine Misch- und Sedimentationsprobleme gibt. Selbstverständlich kann der Leuchtstoff auch zusammen mit anderen Leuchtstoffen für die Bereitstellung einer Lichtquelle verwendet werden.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

25 Die erfindungsgemäße Substitution der Komponente B, insbesondere von  $Al^{3+}$ , durch  $Si^{4+}$  führt in Leuchtstoff-Systemen mit Granatstruktur, beispielsweise  $Y(Al,Ga)G:Ce$  zu einer ausgeprägten Farbortverschiebung. Dabei ist normalerweise immer eine weitere Komponente aus Gründen der Ladungskompensation erforderlich, weil Si ein vierwertiges Ion, die Komponente B wie beispielsweise Al aber ein dreiwertiges Ion ist. Aus diesem Grund hat man bisher immer nur den naheliegen-

den Weg versucht, Al durch andere dreiwertige Ionen wie Ga oder In zu ersetzen, die denselben Gitterplatz belegen.

Für die Realisierung gibt es mehrere Wege. In einer ersten Ausführungsform wird gleichzeitig mit Si ein Ion KB eingeführt, das denselben Gitterplatz belegt, jedoch  
5 eine Wertigkeit unter 3 besitzt, also ein ein- oder zweiwertiges Ion wie beispielsweise  $Mg^{2+}$ . Eine andere Möglichkeit ist beispielsweise  $Be^{2+}$ . In diesen Fällen wird das Ersatzion KB häufig als Oxid eingeführt, so dass wegen der Granatstruktur keine weitere Ladungskompensation beachtet werden muss.

10 In einer zweiten Ausführungsform wird ein anderer Weg eingeschlagen, indem gleichzeitig mit Si ein Ion KC eingeführt wird, das einen anderen Gitterplatz mit entgegengesetzter Ladungspolarität belegt. Aufgrund der anderen Ladungspolarität ist in diesem Fall der Wahl der Wertigkeit keine Beschränkung auferlegt. Besonders bevorzugt ist für diesen Fall der Ersatz von Sauerstoff (als  $O^{2-}$  zu verstehen) durch Stickstoff (als  $N^{3-}$  zu verstehen).

15 In einer dritten Ausführungsform wird gleichzeitig mit Si ein Ion KA eingeführt, das einen anderen Gitterplatz, nämlich den der Komponente A, belegt. Dabei ist wieder die Ladungspolarität dieselbe wie bei Si. Geeignete Kandidaten sind beispielsweise Na und Li.

20 In einer vierten Ausführungsform wird kein weiteres Ion mit Si eingeführt, sondern die Ladungskompensation erfolgt über Fehlstellen (nach Kröger-Vink mit  $V_A$  oder  $V_B$  oder  $V_C$  bezeichnet, wenn die Fehlstelle am Gitterplatz von A, B oder O sitzt), die mit einer eigenen Wertigkeit von null angesetzt werden.

25 Bevorzugt eignen sich generell Ionen, deren Radius möglichst nahe am Radius des zu ersetzenden Ions liegt. In der Praxis zeigt sich, dass im Falle eines größeren Radius diese Grenze bei 30 %, also einem 1,3-fach höheren Radius liegt. Im Falle eines Ions, dessen Radius kleiner als der des zu ersetzenden Ions ist, ist diese Grenze deutlich weniger kritisch.

30 Die Substitution unter Beibehaltung der Granatstruktur hat nichts mit den neuartigen Nitridosilikaten zu tun, die zwar aus ähnlichen Einzelkomponenten aufgebaut sein können, jedoch völlig andere Stöchiometrie, Gitterstruktur und Emissionsverhalten besitzen; eine typische Gitterstruktur ist  $\alpha$ -Sialon, siehe „On new rare-earth doped

M-Si-Al-O-N materials“, van Krevel, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, Kapitel 2.

Im einzelnen zeigt sich im Falle einer gleichzeitiger Ladungskompensation durch einen Austausch von  $O^{2-}$  durch  $N^{3-}$  überraschenderweise eine deutlich kurzwelligere Emission als bei entsprechendem Granat mit konventionellem Teilersatz des Al durch Ga, also  $Y(Al,Ga)G:Ce$ , wie bisher in der Literatur bekannt. Dabei wird die hohe Quanteneffizienz des reinen  $YAG:Ce$ -Leuchtstoffs nahezu beibehalten. Es lassen sich beispielsweise Leuchtstoffe mit 4 mol-% Cer als Aktivator und einer Dominanzwellenlänge zwischen 559 nm und 573 nm mit einer Quanteneffizienz von ca. 85-90% synthetisieren. Ohne die Verwendung des Siliziums müsste die Cer-Dotierung sehr stark reduziert werden, um vergleichbare Dominanzwellenlängen zu erreichen. Bei 4% Cer-Dotierung wurde in der Praxis als kürzeste Dominanzwellenlänge 563 nm erreicht. Die Cer-Dotierung liegt im Bereich 0,1 bis 10 %.

Überraschenderweise wirkt die Substitution in rein Al-haltigen Granat-Leuchtstoffen vom Typ  $(Y,Tb,Gd)AG:Ce$  anders. Durch geringe Substitution ( $< 1$  mol%) von Al durch Si in  $YAG:Ce$  lässt sich die Dominanzwellenlänge um einige Nanometer zu längeren Wellenlängen hin verschieben, ohne dass die Effizienz des Leuchtstoffs abnimmt. Dadurch ist es möglich, den Weißfarbort der Standard-Weiß-LED „optimal“ einzustellen, ohne einen zweiten, in aller Regel ineffizienteren Leuchtstoff zur Farbortkorrektur einsetzen zu müssen.

Erhöht man den Siliziumgehalt auf bis zu 20 mol-%, insbesondere im Bereich 1-20 mol-%, bevorzugt bis 10 mol-%, so erhält man eine immer deutlicher erkennbare rote Cer-Emission. Die Dominanzwellenlänge verschiebt sich dadurch auf bis zu 584 nm. Es zeigt sich, dass sich unter Verwendung eines solchen Leuchtstoffs beispielsweise eine Warmweiß-LED mit Farbtemperatur von ca. 3200 K und einem Ra-Wert um 75-80 mit nur einem Leuchtstoff herstellen lässt. Die Quanteneffizienz des Leuchtstoffs steigt mit abnehmendem Si-Gehalt. Die entsprechende LED-Effizienz steigt daher mit zunehmender Farbtemperatur. Es lassen sich Lichtquellen realisieren, die im Bereich der Lichtfarben tageslichtähnlich über neutralweiß bis warmweiß liegen, insbesondere im Bereich einer Farbtemperatur 2600 bis 6500 K.

Unter Granatstruktur ist hier selbstverständlich auch eine geringfügig vom Idealfall des Granats abweichende, auf Fehlstellen oder Gitterstörungen beruhende Struktur gemeint, solange dieser Kristall die typische Granatstruktur beibehält.

- Ein typischer erfindungsgemäßer Leuchtstoff hat die ideale Granatstruktur  $A_3B_5O_{12}:D$  mit der neuartigen grundsätzlichen Modifikation  $A_{3-u}B_{5-v}Si_xO_{12-w}:D$ , dabei sitzt Si nur auf dem Gitterplatz der Komponente B, wobei Ladungsneutralität erhalten bleiben muss, beispielsweise realisiert als  $A_3B_5-xSixKyO_{12-y}:D$ , mit

A = Seltenerdmetall (SE) ausgewählt aus der Gruppe Y, Gd, Tb, La, Lu einzeln oder in Kombination;

- 10 B = Al, Ga, In einzeln oder in Kombination;

D = Aktivator, der SE ersetzt, ausgewählt aus der Gruppe Ce, Pr, Eu einzeln oder in Kombination;

K = Ladungskompensator, insbesondere ausgewählt aus  $Mg^{2+}$ ,  $Be^{2+}$  und  $N^{3-}$ , der die Ladungsfehlانpassung des Si ausgleicht.

- 15 Dabei gilt insbesondere  $0 < x \leq 1$  sowie  $0 \leq y \leq 2x$ .

Der Wert von y hängt von den Einzelheiten des Kristallaufbaus ab, insbesondere im Falle  $K = N$  gilt  $y = x$ .

- Generell ist im einzelnen zu berücksichtigen, dass verschiedene Gitterplätze verschiedene Wertigkeiten haben können, so dass eine Darstellung des modifizierten Granats unter Berücksichtigung möglicher kompensierender Komponenten KA auf dem Gitterplatz A, kompensierender Komponenten KB auf dem Gitterplatz B und kompensierender Komponenten KC auf dem Gitterplatz des Sauerstoffs zur generellen Darstellung

- 20  $[A_{3-a}KA_a]_A [B_{5-b-x}KB_bSi_x]_B [O_{12-s}KC_s]_O:D$  führt, wobei der Aktivator D der Komponente A zuzurechnen ist. In anderen Worten kann also die Formel auch ausgedrückt werden als  $[A_{3-t-a\#}KA_{a\#}D_t]_A [B_{5-b-x}KB_bSi_x]_B [O_{12-s}KC_s]_O$ . Dabei ist  $a\#$  ein anderer Wert als a, der sich ausgehend von a durch Zurechnung der Dotierung D ergibt, wie an sich bekannt.

Die wesentliche Bedingung für die Koeffizienten ist allgemein darstellbar als:

$$a(m_{KA}-3) + b(m_{KB} - 3) + x = s(-m_{KC} -2).$$

Dabei ist m die jeweilige Wertigkeit des eingebauten Ions der Komponente KA, KB oder KC, wobei die etwaigen Fehlstellen mit einer Wertigkeit  $m=0$  angesetzt sind.

Dabei gibt es mehrere grundsätzliche Ausführungsformen:

- 5 Zum ersten gibt es den Typ, bei dem Si einen Teil des Elements B ersetzt, wobei Si durch eine Fähre, nämlich einen Sauerstoff ersetzenden Mechanismus, beispielsweise mittels Stickstoff, eingebracht wird, so dass für die Stöchiometrie gilt:  $A_3B_{5-x}Si_x[O_{12-s}N_s]_O:D$ , wobei der tiefgestellte Index O eine Aussage über den Gitterplatz O macht. Hier ist N ein Ion des Typs KC, wobei insbesondere  $s \leq 1,5$  und  $x \leq$   
 10 1,5, und bevorzugt  $x=s$ .

- Zum zweiten gibt es den Typ, bei dem Si das Element B teilweise ersetzt, wobei Si durch einen die Ladung am Gitterplatz B ausgleichenden Mechanismus eingebracht wird, so dass für die Stöchiometrie gilt:  $A_3[B_{5-(x+y)}Si_xKB_y]_BO_{12}:D$ , wobei der tiefgestellte Index B eine Aussage über den Gitterplatz B macht. Beispielsweise wird Si zusammen mit Mg oder Na eingebracht, und zwar beide über eine Sauerstoffverbindung als Fähre, wobei insbesondere  $y \leq 1$  und  $x \leq 1$ .  
 15

- Im Falle eines anderen Einbringens der Kodotierung K, beispielsweise mittels Stickstoff oder eines anderen Sauerstoff ersetzenden Elements, ergibt die resultierende Stöchiometrie eine Mischform zum ersten Typ, also beispielsweise  
 20  $A_3[B_{5-x-y}Si_xKB_y]_B[O_{12-s}N_s]_O:D$ . Ein Beispiel ist  $x = 1$  und  $y = 0,5$  mit B ist  $Mg^{2+}$  sowie  $s = 0,5$ .

- Zum dritten den Typ, bei dem Si das Element B teilweise ersetzt, wobei Si durch ein Element als Fähre eingebracht wird, das den Gitterplatz A teilweise ersetzt, also durch einen A ersetzenden Mechanismus eingebracht wird, so dass für die Stöchiometrie gilt:  
 25

- $[A_{3-y}KA_y]_A[B_{5-x}Si_x]_BO_{12}:D$ , wobei der tiefgestellte Index A, B eine Aussage über die Zugehörigkeit zu den Gitterplätzen der Komponente A und B macht. Hier ist insbesondere  $x = y$ . Dieses Verhalten kann sich insbesondere bei zweiwertigen Ionen zeigen, wie vor allem Mg oder Be. Als KA kommen aber auch Na und Li in Frage,  
 30 die einwertig eingebaut werden, wobei insbesondere  $y \leq 2$  und  $x \leq 2$ .



Zum vierten gibt es den Typ, der den Ladungsausgleich allein durch Fehlstellenbildung kompensiert. In diesem Fall kann das Si mit Fehlstellen an allen Gitterplätzen einhergehen. Die Stöchiometrie ist dann:  $A_{3-x/3}B_{5-x}Si_xO_{12} \cdot D$ , wobei insbesondere  $x \leq 0,2$ . Beispielsweise ist  $x = 0,1$ .

- 5 Selbstverständlich können auch Mischformen all dieser Grundtypen auftreten. Die Dotierung D ist normalerweise immer als Bestandteil des Gitterplatzes A aufzufassen.

- Bevorzugt ist im Falle  $B = Al$  der Wert  $x$  zwischen  $0,01 \leq x \leq 1$ , bevorzugt ist im Falle  $B = (Al, Ga)$  mit einem Ga-Anteil von mindestens 20 mol-% von B der Wert von  $x$  im Bereich  $0,05 \leq x \leq 0,25$ . Je nach Umgebung wirkt der Zusatz von Si in der Granatstruktur rot- oder blau-verschiebend gegenüber einem gleichartigen Si-freien Granat. Noch überraschender ist der Befund, dass die Größe der Farbortverschiebung nicht eine eindeutige Funktion der Beigabe an Si ist, sondern sich eher im Sinne einer Relation verhält. Besonders große Verschiebungen lassen sich mit eher geringen Beimengungen an Si erreichen ( $x = 0,08$  bis  $0,23$ ). Das Verhalten im Einzelfall hängt zudem aber noch von dem Ladungskompensator K ab, insbesondere der Frage seines zugeordneten Gitterplatzes.
- 10
- 15

- Der Ionenradius des  $Si^{4+}$  ist vergleichbar groß wie der des  $Al^{3+}$ , so dass es relativ leicht anstatt  $Al^{3+}$  eingebaut werden kann. Dies ist einer der wesentlichen Punkte für das überraschend gute Funktionieren des Ersetzens. Dagegen ist der Ionenradius des  $Mg^{2+}$ , das hier als Ladungskompensator dienen kann, merklich größer als von  $Al^{3+}$ , so dass es weniger gut anstatt  $Al^{3+}$  eingebaut werden kann. Daher kann mit dem System  $Si^{4+}-Mg^{2+}$  nur eine relativ kleine Menge an  $Si^{4+}$  zugesetzt werden.
- 20

- Dagegen ist das System  $Si^{4+}$  mit  $N^{3-}$  als Ladungskompensator deutlich weniger kritisch, weil das Stickstoff-Ion das etwa gleich große Sauerstoff-Ion ersetzt. Daher kann mit diesem System eine relativ große Menge an  $Si^{4+}$  zugesetzt werden.
- 25

- Vorteilhaft ist, dass dieser Mechanismus teilweise auch die Rolle des Aktivators D hinsichtlich einer Verschiebung des Farborts übernehmen kann, so dass relativ geringe Mengen an D, verglichen mit konventionellen Granaten, benötigt werden. Dies gilt insbesondere im Falle  $D = Ce$ .
- 30

Die Anregbarkeit der neuartigen Leuchtstoffe erstreckt sich zudem über einen weiten Bereich, der von etwa 250 nm, bevorzugt 300 nm, bis zu etwa 550 nm, bevorzugt 490 nm, reicht. Maxima liegen bei etwa 350 nm und etwa 460 nm. Damit ist dieser Leuchtstoff nicht nur zur Anregung durch UV oder blau emittierende Primärlichtquellen wie LEDs oder konventionelle Entladungslampen auf Hg-Basis geeignet, sondern auch für Lichtquellen wie einer Entladungslampe auf Basis einer Indium-Niederdruckentladung oder auch Indium-Hochdruckentladung, deren Resonanzlinien beispielsweise bei 304, 325, 410 und 451 nm liegen.

Das Emissionsverhalten hängt deutlich vom Ladungskompensator ab. Beispielsweise führt die Verwendung von Stickstoff zu einem erhöhten kovalenten Bindungsanteil, in der Literatur wird so ein Verhalten als sog. nephelauxetischer Effekt beschrieben. Dem kann gleichzeitig eine erhöhte Kristallfeldaufspaltung überlagert sein, bedingt beispielsweise durch die höhere Ladung des  $N^{3-}$ -Ions gegenüber dem  $O^{2-}$ -Ion. Das gegenüber  $Al^{3+}$  höher geladene  $Si^{4+}$ -Ion beeinflusst diese Effekte zusätzlich, die Zielrichtung hängt hier von den Details ab.

Der erfindungsgemäße Leuchtstoff eignet sich hervorragend als Grün-Leuchtstoff.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe ist, dass sie relativ wenig Temperaturlöschung zeigen. Überraschend ist, dass ein vierwertiges Ion wie Si ohne nennenswerte Effizienzverluste auf den Gitterplatz eines dreiwertigen Ions eingebaut werden kann.

### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- |               |   |
|---------------|---|
| Figur 1       | ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle (LED) für weißes oder grünes Licht dient; |
| 25    Figur 2 | eine Beleuchtungseinheit mit Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung;            |
| Figur 3       | das Emissionsspektrum einer warmweißen LED mit Si-Granat;                               |
| Figur 4       | das Reflexionsverhalten eines Si-Granats;   |
| Figur 5       | das Emissionsverhalten eines Si-Granats;  |

- Figur 6            das Emissionsverhalten eines weiteren Si-Granats;
- Figur 7            das Emissionsverhalten eines weiteren Si-Granats;
- Figur 8            die Verschiebung der dominanten Wellenlänge eines Si-Granats;
- Figur 9            ein Spektrum einer LED-Lampe
- 5    Figur 10        ein Spektrum einer LED-Lampe
- Figur 11        ein Spektrum einer LED-Lampe
- Figur 12        die Verschiebung der dominanten Wellenlänge eines Si-Granats;
- Figur 13        das Farbdigramm für ein System blaue Primär-LED mit Si-Granat;
- Figur 14-17    ein Röntgendiffraktogramm für verschiedene Si-Granate;
- 10    Figur 18        ein Beispiel einer OLED;
- Figur 19        eine Niederdrucklampe mit Indium-Füllung unter Verwendung eines  
Granats;
- Figur 20        die Langzeitstabilität einer warmweißen LED.

### **Bevorzugte Ausführung der Erfindung**

- Für den Einsatz in einer warmweißen LED zusammen mit einem GaInN-Chip wird
- 15    beispielsweise ein Aufbau ähnlich wie in US 5 998 925 beschrieben verwendet. Der  
Aufbau einer derartigen Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 1 explizit gezeigt.  
Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer  
Peak-Emissionswellenlänge von 460 nm mit einem ersten und zweiten elektrischen  
Anschluss 2,3, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer
- 20    Ausnehmung 9 eingebettet ist. Einer der Anschlüsse 3 ist über einen Bonddraht 14  
mit dem Chip 1 verbunden. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für  
die Primärstrahlung des Chips 1 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Verguss-  
masse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (beispielsweise 80 bis  
90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (beispielsweise weniger als 15 Gew.-%)
- 25    enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Aerosil. Die Leuchtstoffpigmente  
bestehen aus Pigmenten von Siliziumhaltigem Granat. Diese emittieren gelb und  
mischen sich zusammen mit einem Rest des nicht konvertierten Blau der Primär-  
strahlung zu weiß. Der gleiche Aufbau eignet sich auch zur Schaffung einer grün  
emittierenden LED, wobei die blaue Primärstrahlung vollständig konvertiert wird.
- 30    In Figur 2 ist ein Ausschnitt aus einer Flächenleuchte 20 als Beleuchtungseinheit  
gezeigt. Sie besteht aus einem gemeinsamen Träger 21, auf den ein quaderförmiges  
äußeres Gehäuse 22 aufgeklebt ist. Seine Oberseite ist mit einer gemeinsamen

Abdeckung 23 versehen. Das quaderförmige Gehäuse besitzt Aussparungen, in denen einzelne Halbleiter-Bauelemente 24 untergebracht sind. Sie sind UV-emittierende Leuchtdioden mit einer Peakemission von typisch 340 nm. Die Umwandlung in weißes Licht erfolgt mittels Konversionsschichten, die direkt im Gießharz der einzelnen LED sitzen ähnlich wie in Figur 1 beschrieben oder Schichten 25, die auf allen der UV-Strahlung zugänglichen Flächen angebracht sind. Dazu zählen die innen liegenden Oberflächen der Seitenwände des Gehäuses, der Abdeckung und des Bodenteils. Die Konversionsschichten 25 bestehen aus drei Leuchtstoffen, die im roten, grünen und blauen Spektralbereich emittieren unter Benutzung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe.

Tab. 1 zeigt zunächst Ionenradien einiger wichtiger Elemente, die im Granat eingebaut werden. Die relativen Quanteneffizienzen QE einiger Si-Granate des Typs  $Y(Al_{3-x}Si_xGa_2)O_{12}:Ce(4\%)$  sind in Tab. 2 gezeigt.

Figur 3 zeigt das Emissionsspektrum einer warmweißen LED, die einen einzigen Si-Granat als Konversionsmittel verwendet. Die Primärstrahlung ist 460 nm, womit eine Farbtemperatur von 3250 K und ein Farbwiedergabeindex von 80 erzielt wird.

Fig. 4 zeigt das Reflexionsverhalten eines Si-Granats als Funktion der Wellenlänge. Es handelt sich um  $Y_3Al_{4,9}Si_{0,1}O_{11,9}N_{0,1}:Ce$ .

Figur 5 zeigt als Funktion der Wellenlänge (in nm) das Emissionsverhalten eines Si-Granats ( $x=0,25$ ), nämlich  $Y_3Al_{4,75}Si_{0,25}O_{11,75}N_{0,25}:Ce$  im direkten Vergleich mit dem Emissionsverhalten des gleichen Granats ohne Si-Zusatz ( $x=0$ ), nämlich  $YAG:Ce$ . Erstaunlich ist die sehr große Verschiebung der Peakwellenlänge. Ein typischer Wert für die Cer-Dotierung ist 0,5 bis 4 % von A.

Figur 6 zeigt das Emissionsverhalten des Si-Granats  $Tb(Al_{4,5}Si_{0,5})O_{11,5}N_{0,5}:Ce$  als Funktion der Wellenlänge. Figur 7 zeigt das Emissionsverhalten des Si-Granats  $(Y_{0,55}Gd_{0,45})(Al_{4,5}Si_{0,5})O_{11,5}N_{0,5}:Ce$  als Funktion der Wellenlänge.

Figur 8 zeigt die Verschiebung der dominanten Wellenlänge (nm) als Funktion des Gehalts x an Si bei 460 nm für den Leuchtstoff  $Y(Al_{5-x}Si_x)(O_{12-x}N_x):Ce$ . Überraschend ist das Maximum bei etwa 0,25. Es liegt also keine lineare Funktion vor.

Figur 9 zeigt die Änderung der Effizienz und Emissionsbreite für verschiedene Leuchtstoffe des Typs  $Y_{2,88}Ce_{0,12}Al_5O_{12}$  (also  $YAG:Ce$ ) bei Austausch von AlO durch SiN.

Figur 10 zeigt die Änderung der Effizienz und Emissionsbreite für verschiedene Leuchtstoffe des Typs  $\text{Y}_{2,88}\text{Ce}_{0,12}\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$  (also  $\text{Y}(\text{Al},\text{Ga})\text{G}:\text{Ce}$ ) bei Zugabe von Si als SiN im Austausch zu AlO. Überraschend verhält sich dieses System infolge der Galliumzugabe völlig anders als reines YAG:Ce.

- 5    Figur 11 zeigt als Funktion der Wellenlänge (in nm) das Emissionsverhalten eines Si-Granats ( $x=0,25$ ), im direkten Vergleich mit dem Emissionsverhalten des gleichen Granats ohne Si-Zusatz ( $x=0$ ), nämlich  $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_2:\text{Ce}$ . Erstaunlich ist nicht nur die große Verschiebung der Peakwellenlänge, sondern auch die Tatsache, dass sie genau in die entgegengesetzte Richtung wie in Figur 5 erfolgt. Die Details dieses  
10    ungewöhnlichen Verhaltens sind noch nicht vollständig verstanden.

Figur 12 zeigt die Verschiebung der dominanten Wellenlänge (nm) als Funktion des Gehalts  $x$  an Si bei 460 nm Anregung für den Leuchtstoff  $\text{Y}(\text{Al}_{3-x}\text{Ga}_2\text{Si}_x)\text{O}_{12}:\text{Ce}$ . Überraschend ist das Maximum bei etwa 0,25, es liegt also keine lineare Funktion vor.

- 15    Figur 13 zeigt das Farbdigramm (CIE) mit den Koordinaten  $x$ ,  $y$  für ein System aus blauer LED (Peakemission bei 450 bis 470 nm) und erfindungsgemäßen Si-Granaten. Es zeigt sich dass bei konventionellen Granaten nun erstmals Systeme mit warmweißer Lichtfarbe von typisch 3200 oder 2850 K oder darunter leicht mit einem einzigen Leuchtstoff realisiert werden können. Kandidaten dafür sind insbe-  
20    sondere Si-Granate auf Basis der Granate (Hohle Dreiecke) der Seltenerdmetalle Y, Tb und Gd, die mittels Si-Zugabe nach rechts zu längeren Wellenlängen hin verschoben werden können (gefüllte Dreiecke). Umgekehrt lassen sich gut grüne LEDs realisieren, indem Ga-haltige Granate (Al:Ga Verhältnis ist bevorzugt zwischen 0,5 und 2,5), ausgehend von YAG:Ce, mit Si beaufschlagt werden, wobei die Peakwel-  
25    lenlänge nach links zu kürzeren Wellenlängen hin wandert.

Si-Granate sind daher ideal zur maßgeschneiderten Anpassung an Kundenwünsche geeignet.

- Figur 14 zeigt ein Röntgendiffraktogramm für YAG:Ce mit Si-Anteil  $x=0,1$ , das die typische Granatstruktur, verglichen mit konventionellem YAG:Ce, siehe untere  
30    Laufleiste, verdeutlicht. Figur 15 zeigt ähnliches für einen Si-Anteil von  $x = 0,25$ .

Figur 16 zeigt ein Röntgendiffraktogramm für  $\text{YAl}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$  mit Si-Anteil  $x=0,25$ , das die typische Granatstruktur, verglichen mit konventionellem YAG:Ce, siehe untere Laufleiste, verdeutlicht, wobei als zweite Laufleiste ein Yttriumoxinitrid ange-

geben ist, dessen Struktur aber nicht für den untersuchten Leuchtstoff passt. Figur 17 zeigt ähnliches für einen Si-Anteil von  $x = 0,5$ .

Ein typisches Herstellverfahren orientiert sich grundsätzlich an der üblichen Herstellung von YAG:Ce mit folgender beispielhafter Modifikation:

- 5 Der Ansatz wird entsprechend Tab. 3 wie folgt gewählt:

Dieser Ansatz wird ca. 40 min in einer Mörsermühle gemischt; anschließend wird er bei 1460 - 1560 °C für mehrere Stunden (typisch 3 h) geglüht. Die genaue Temperatur ist abhängig von der Zusammensetzung und vor allem von der Schmelzmittelzugabe. Typisch ist die Zugabe von Borsäure  $H_3BO_3$ .

- 10 Figur 18 zeigt eine weitere Anwendung, wie sie im Prinzip bereits aus US-B 6 700 322 bekannt ist. Dabei wird der erfindungsgemäße Leuchtstoff zusammen mit einer OLED angewendet. Die Lichtquelle ist eine organische lichtemittierende Diode 31, bestehend aus der eigentlichen organischen Folie 30 und einem transparenten Substrat 32. Die Folie 30 emittiert insbesondere blaues primäres
- 15 Licht, erzeugt beispielsweise mittels PVK:PBD:Kumarin. Die Emission wird von einer Deckschicht, gebildet aus einer Schicht 33 des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs, teilweise in gelbes, sekundär emittiertes Licht umgewandelt, so dass insgesamt durch Farbmischung des primär und sekundär emittierten Lichts eine weiße Emission realisiert wird. Bevorzugt ist das Zusammenwirken des erfindungsgemäßen
- 20 Leuchtstoffs mit einer blaugrünen Primäremission. Das bedeutet, die primäre Emission liegt bei 480 bis 505 nm Peakwellenlänge. Sie kann besonders bevorzugt auch realisiert sein durch eine organische Leuchtstofffolie, die zwei Peaks, einen im blauen bei 430 bis 490 nm und einen weiteren bei 495 bis 520 nm, so dass insgesamt die dominante Wellenlänge bei blaugrün liegt. Dieses System erreicht mit nur
- 25 zwei Leuchtstoffen (die Folie und der modifizierte Granat-Leuchtstoff) erstaunliche Werte der Farbwiedergabe ( $R_a$  besser als 85) bei einer Farbtemperatur von 4000 K bis 4600 K. Die OLED besteht im wesentlichen aus mindestens einer Schicht eines lichtemittierenden Polymers oder von sog. small molecules zwischen zwei Elektroden, die aus an sich bekannten Materialien bestehen, wie beispielsweise ITO als
- 30 Anode, und ein hochreaktives Metall, wie z.B. Ba oder Ca, als Kathode. Oft werden auch mehrere Schichten zwischen den Elektroden verwendet, die entweder als Lochtransportschicht dienen (z.B. Baytron-P, kommerziell von HC Starck erhältlich) oder im Bereich der Small Molecules auch als Elektronentransportschichten dienen.

Als emittierende Polymere kommen beispielsweise Polyfluorene oder Polyspiro-Materialien zum Einsatz.

Eine weitere Anwendung des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs ist bei Leuchtstoff-Lampen, wo er auf die Innenseite des Kolbens aufgetragen wird, wie an sich bekannt, evtl. in Verbindung mit weiteren an sich bekannten Leuchtstoffen wie beispielsweise Halophosphaten. Die Anregung erfolgt dabei über die bekannten Hg-Linien, insbesondere bei 254 nm.

Eine spezielle Anwendung ist in einer Indiumlampe. Figur 19 zeigt eine Niederdruck-Entladungslampe 20 mit einer quecksilberfreien Gasfüllung 21 (schematisiert), die eine Indiumverbindung und ein Puffergas analog WO 02/10374 enthält, wobei eine Schicht 22 aus Si-haltigem Granat angebracht ist. Der ganz besondere Vorteil bei dieser Anordnung ist, dass dieser modifizierte Granat gut der Indium-Strahlung angepasst ist, weil diese wesentliche Anteile sowohl im UV als auch im blauen Spektralbereich hat, die von diesem Granat beide gleichermaßen gut absorbiert werden, was ihn bei dieser Verwendung gegen die bisher bekannten Leuchtstoffe überlegen macht. Diese bekannten Leuchtstoffe absorbieren nennenswert entweder nur die UV-Strahlung oder die blaue Strahlung des Indiums, so dass die erfindungsgemäße Indium-Lampe eine deutlich höhere Effizienz zeigt. Diese Aussage gilt auch für eine Indium-Lampe auf Hochdruck-Basis wie an sich aus US 4 810 938 bekannt.

Eine weitere Anwendung ist die Anregung in elektrolumineszenten Lampen durch einen blau oder blaugrün emittierenden elektrolumineszenten Leuchtstoff mit Peakemission zwischen 440 und 520 nm.

Figur 20 zeigt die gute Langzeit-Stabilität einer warmweißen LED unter Verwendung des in Figur 3 diskutierten Leuchtstoffs. Sowohl der Lichtstrom (Figur 20a) als auch die Farbkoordinaten x und y (Figur 20b, 20c) bleiben über 500 Std. nahezu stabil.

Tab. 1 Ionenradien (typischer Wert) in nm

	CN4 tetraedrisch	CN6 oktaedrisch	
Mg <sup>2+</sup>	-	0,07	
Al <sup>3+</sup>	0,04	0,05	
Ga <sup>3+</sup>	0,05	0,06	
Si <sup>4+</sup>	0,04	0,05	
O <sup>2-</sup>	0,12	0,13	
N <sup>3-</sup>	0,13	0,17	

Tab. 2 relative Quanteneffizienz für Y(Al<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>)G:Ce bei 460 nm Anregung

X (Si)	Rel. QE in %	Dom. Wellenlänge (nm)	
0	100	566	
0,25	101	559	
0,50	103	560	
0,75	100	561	

5 Tab. 3

Komponente	Reinheit	Bezugsquelle	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4N	Rhodia	
CeO <sub>2</sub>	3N5	Rhodia	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4N	Alfa A	
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5N	Alfa A	
SiO <sub>2</sub>	Aerosil	Ox 50	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		Merck	



### Ansprüche

1. Leuchtstoff mit Granatstruktur des Typs  $A_3B_5O_{12}:D$  dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der Komponente B durch Si mit einem Anteil von x ersetzt ist, wobei zum Ladungsausgleich mindestens eine weitere Komponente K eingebaut sein kann, wobei A = Seltenerdmetall und B = Al, Ga allein oder in Kombination, sowie D = Seltenerdmetall.
2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A = Y, Tb, Gd, La, Lu allein oder in Kombination.
3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass D = Ce, Pr, Eu allein oder in Kombination.
4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $x \leq 1$ .
5. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Granat die folgende Struktur besitzt, wobei die ladungsausgleichenden Komponenten KA, KB, KC am Gitterplatz A, B und/oder O sitzen können, wobei m die Wertigkeit der eingebauten Ionen ist:  
 $[A_{3-a}KA_a]_A [B_{5-b-x}KB_bSi_x]_B [O_{12-s}KC_s]_O:D$ , wobei gilt:  
 $a(m_{KA}-3) + b(m_{KB}-3) + x = s(-m_{KC}-2)$ .
6. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ladungskompensatoren KA, KB, KC eines oder mehrere der Elemente Mg, N oder Be oder Na oder Li fungieren.
7. Leuchtstoff nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff die Stöchiometrie  $A_3B_{5-x}Si_xKyO_{12-y}:D$  besitzt, mit  $y \leq 2x$ .
8. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $x = 0,1$  bis  $0,5$ .
9. Leuchtstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $KC = N$  und  $x = s$ .
10. Leuchtstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Granat die folgende Struktur besitzt:  $A_3B_{5-x}Si_x[O_{12-s}N_s]_O:D$ , wobei insbesondere  $s \leq 1,5$  und  $x \leq 1,5$ , und bevorzugt  $x=s$ .

11. Leuchtstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Granat die folgende Struktur besitzt:  $A_3[B_{5-(x+y)}Si_xKB_y]_BO_{12}:D$ , wobei insbesondere  $y \leq 1$  und  $x \leq 1$ .
12. Leuchtstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Granat die folgende Struktur besitzt:  $[A_{3-y}KA_y]_A[B_{5-x}Si_x]_BO_{12}:D$ , wobei insbesondere  $y \leq 2$  und  $x \leq 2$ .
- 5 13. Leuchtstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Granat die folgende Struktur besitzt:  $A_{3-x/3}B_{5-x}Si_xO_{12}:D$ , wobei insbesondere  $x \leq 0,2$ .
- 10 14. Lichtquelle mit einem Leuchtstoff nach Anspruch 1, wobei die Primäremission der Lichtquelle zur Anregung des Leuchtstoffs dient und ein Maximum der Primäremission im Bereich 250 bis 550 nm liegt, und wobei die Primärstrahlung zumindest teilweise in Sekundärstrahlung umgewandelt wird, insbesondere um weißes Licht zu erzeugen.
15. Lichtquelle nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle eine LED oder OLED oder Entladungslampe ist.

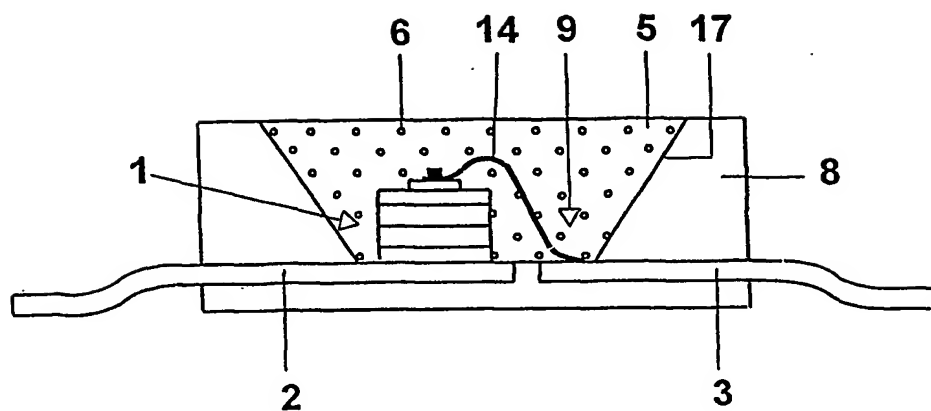


FIG. 1

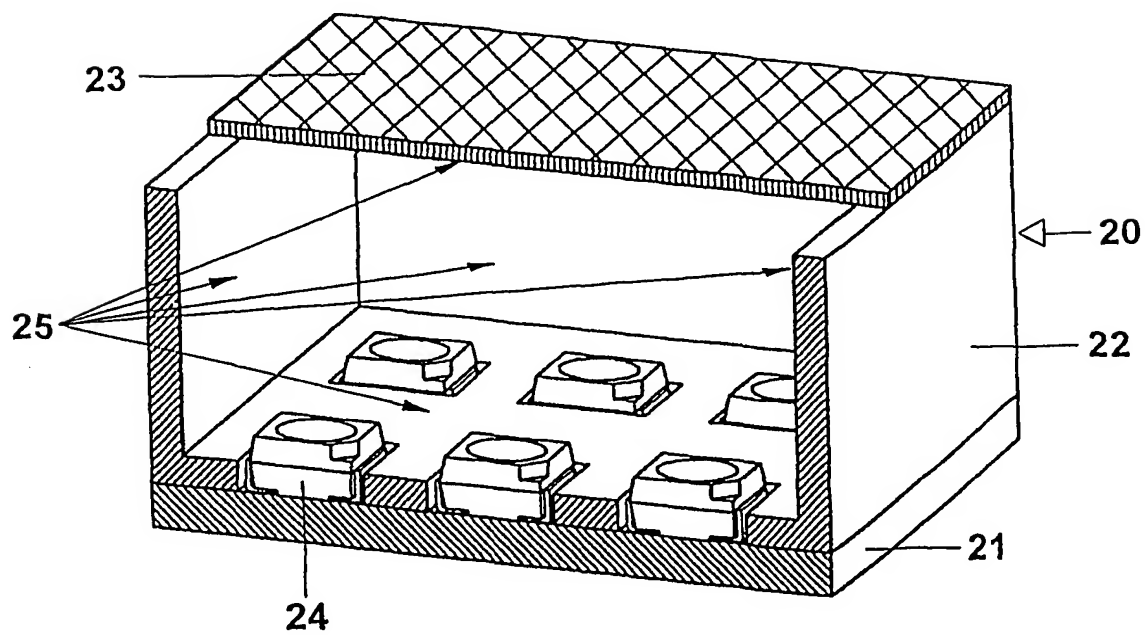


FIG. 2

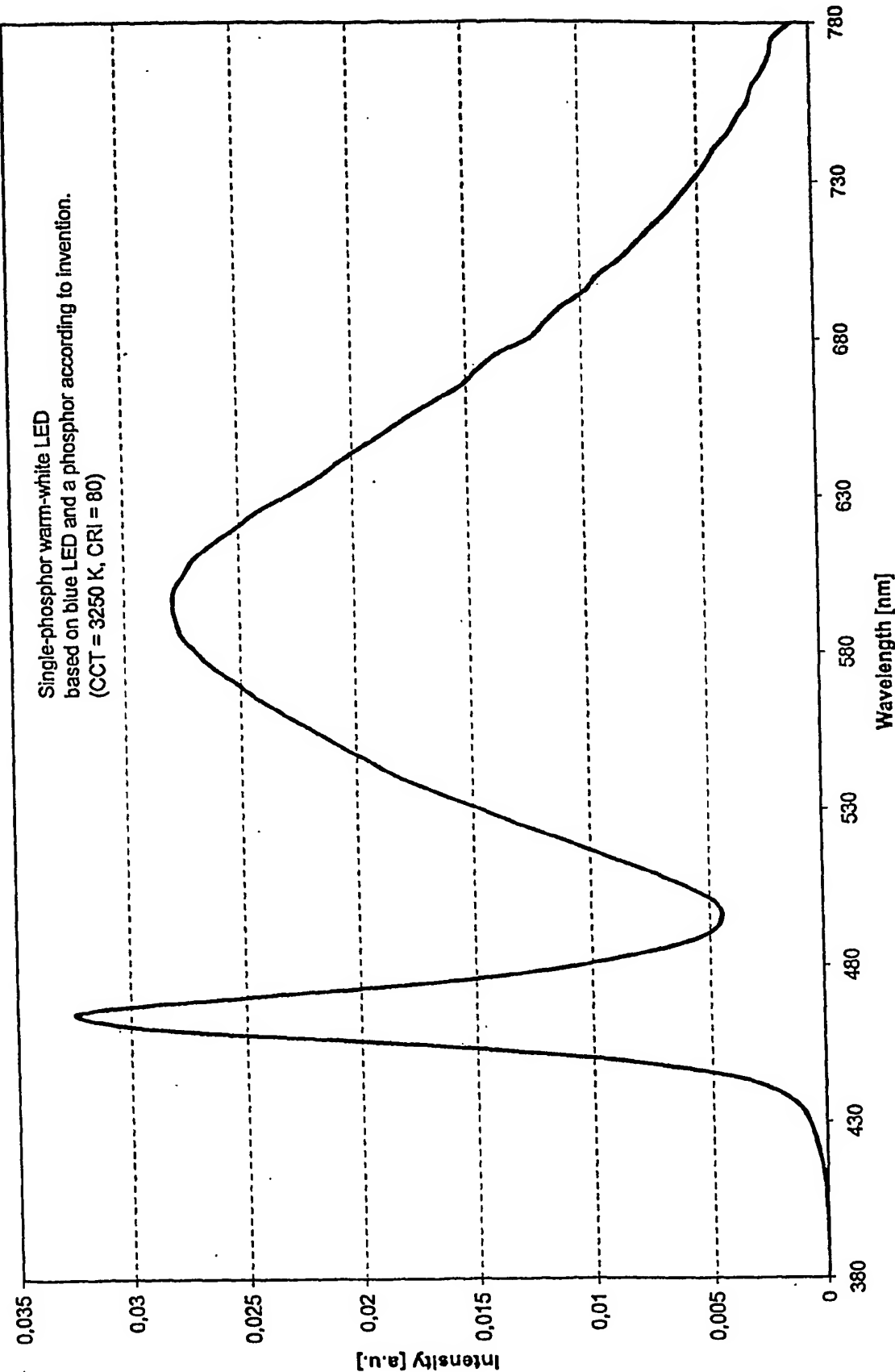


FIG. 3

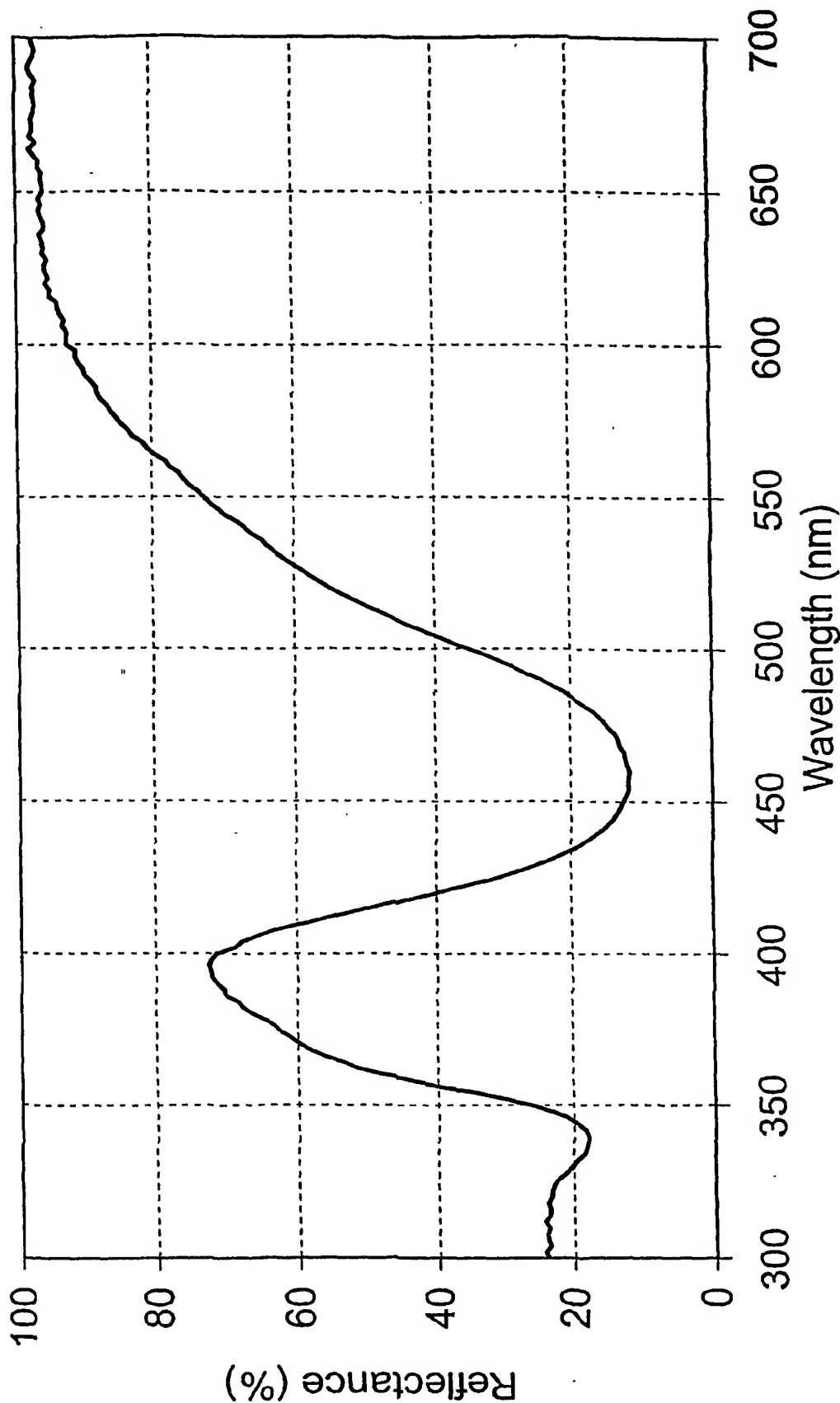


FIG. 4

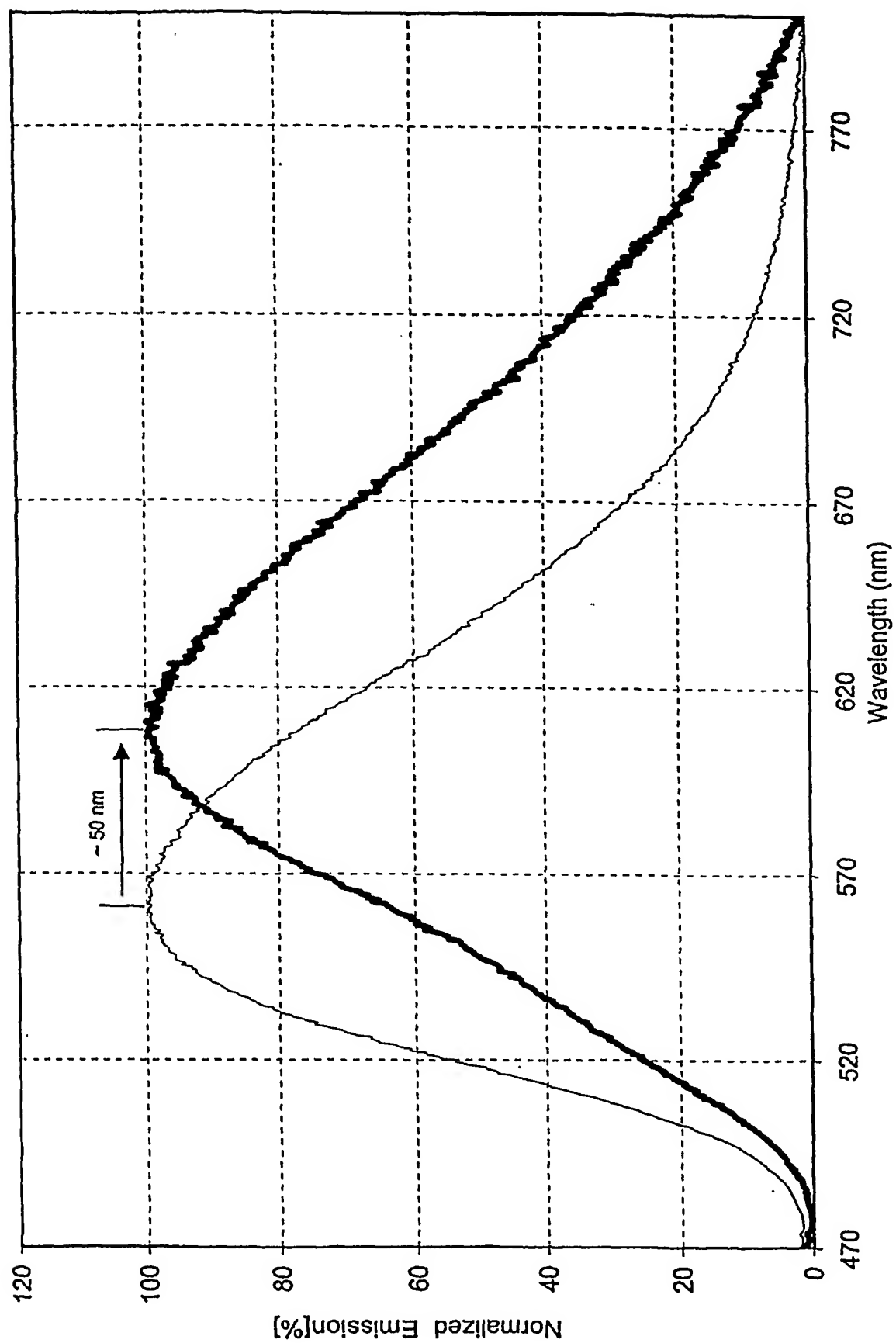


FIG. 5

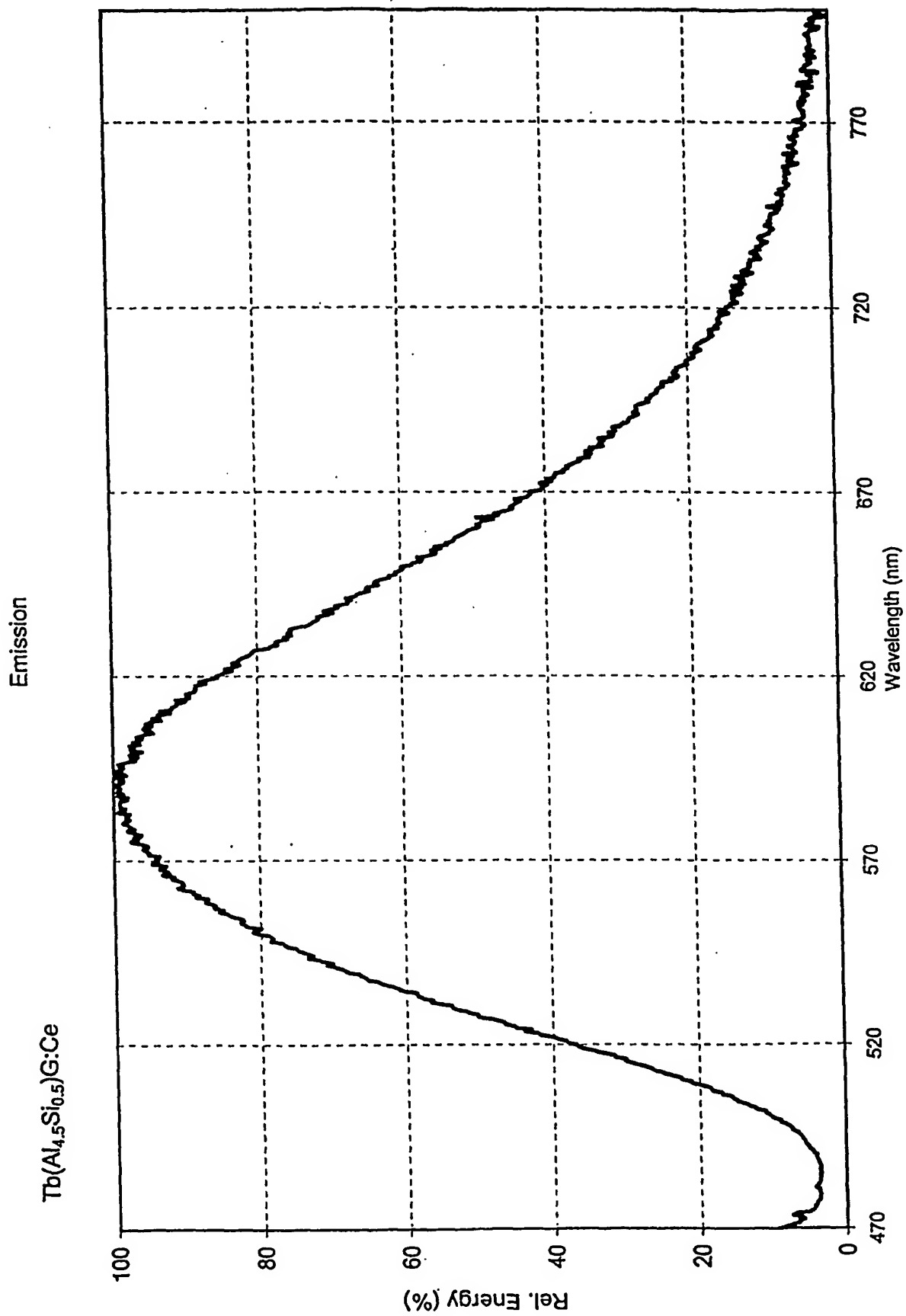


FIG. 6

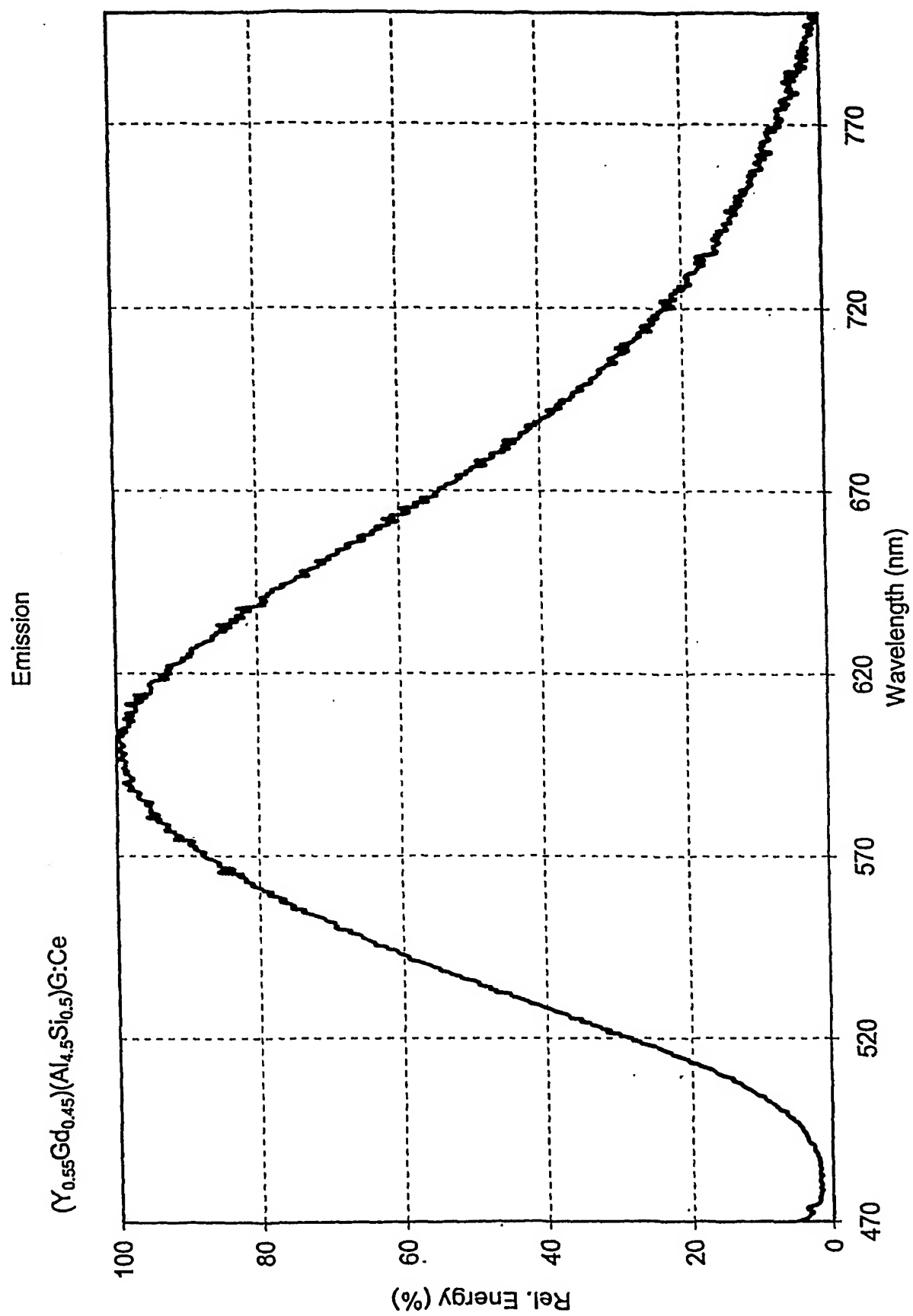


FIG. 7



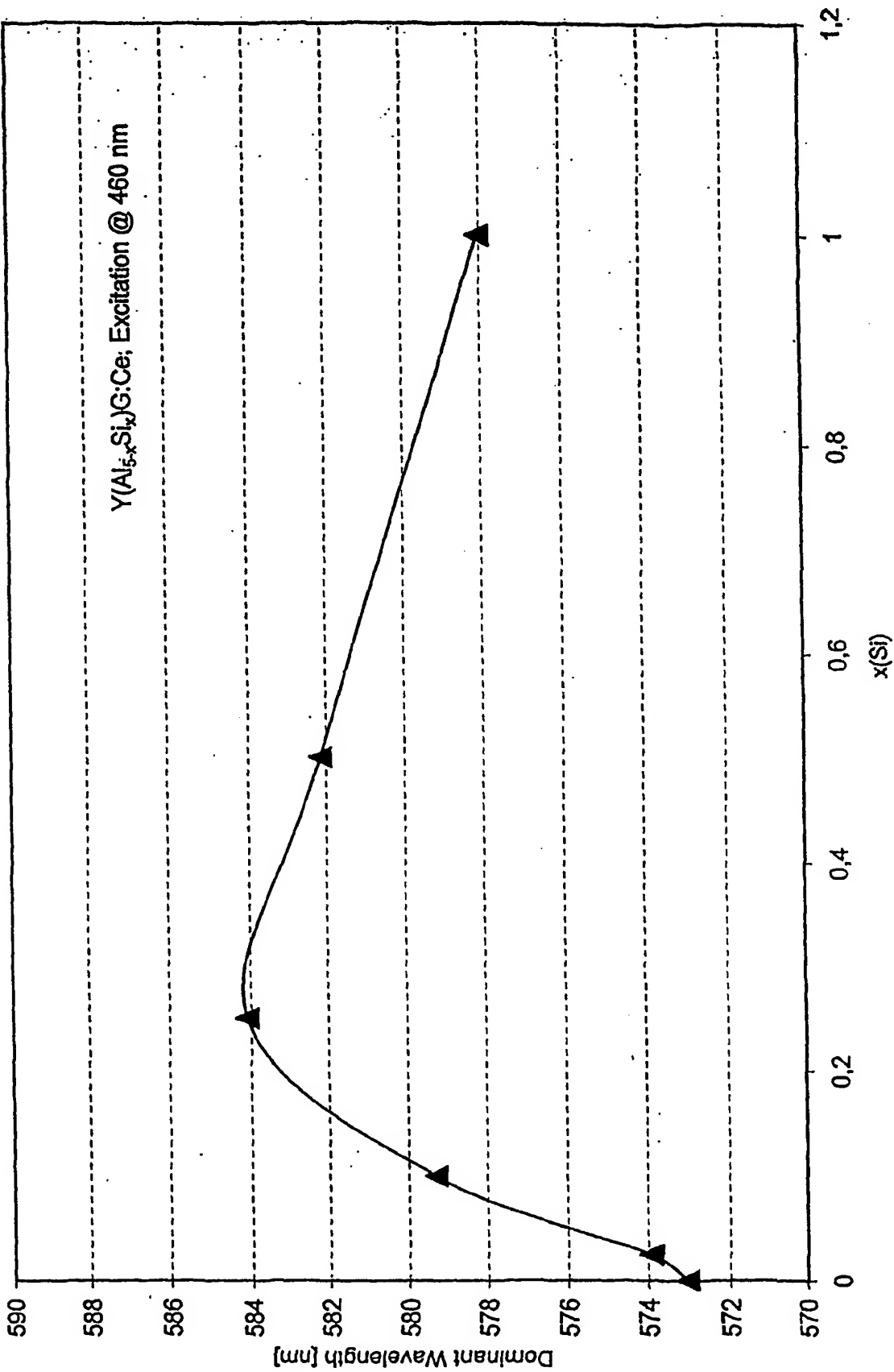


FIG. 8

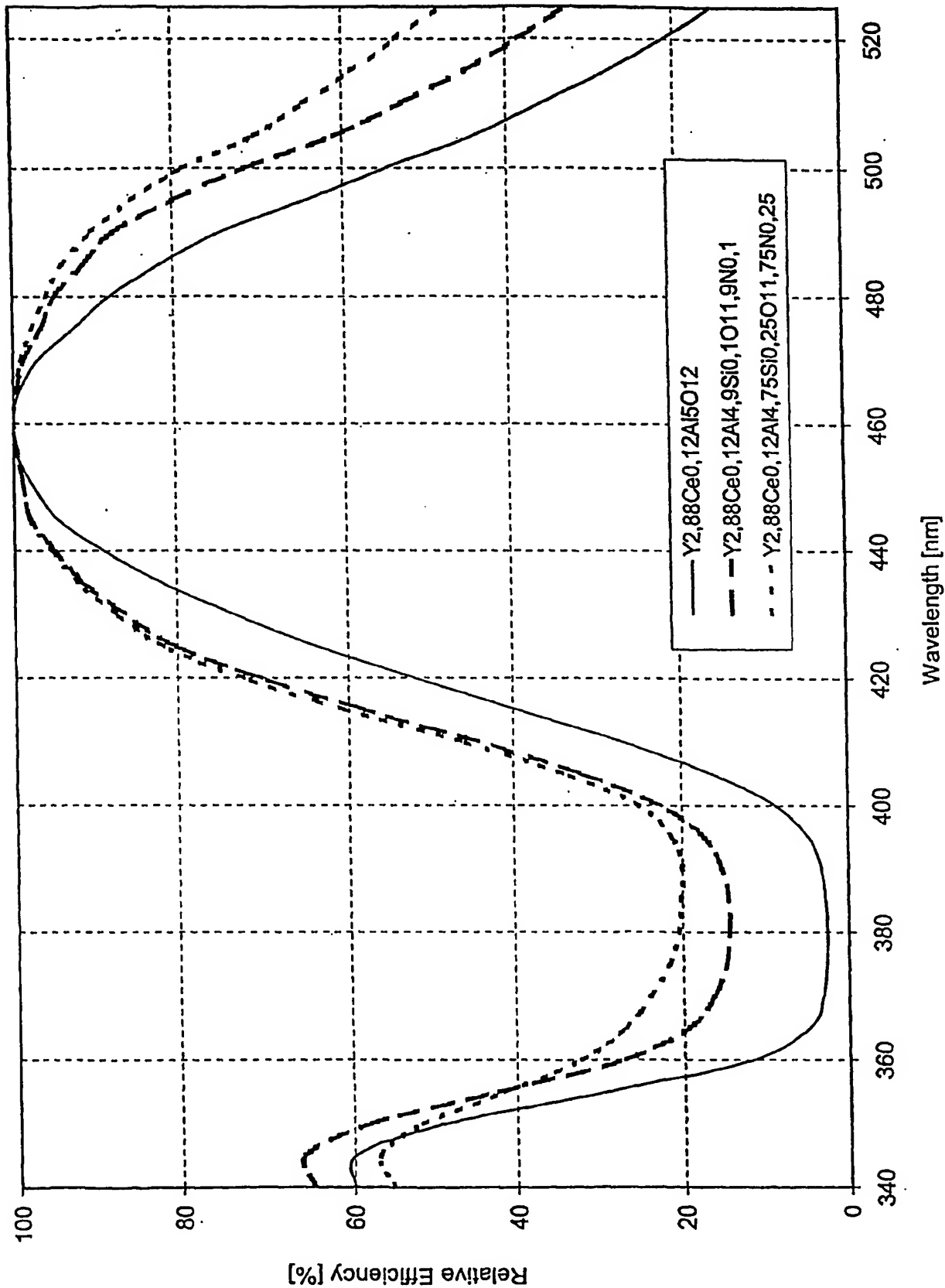


FIG. 9

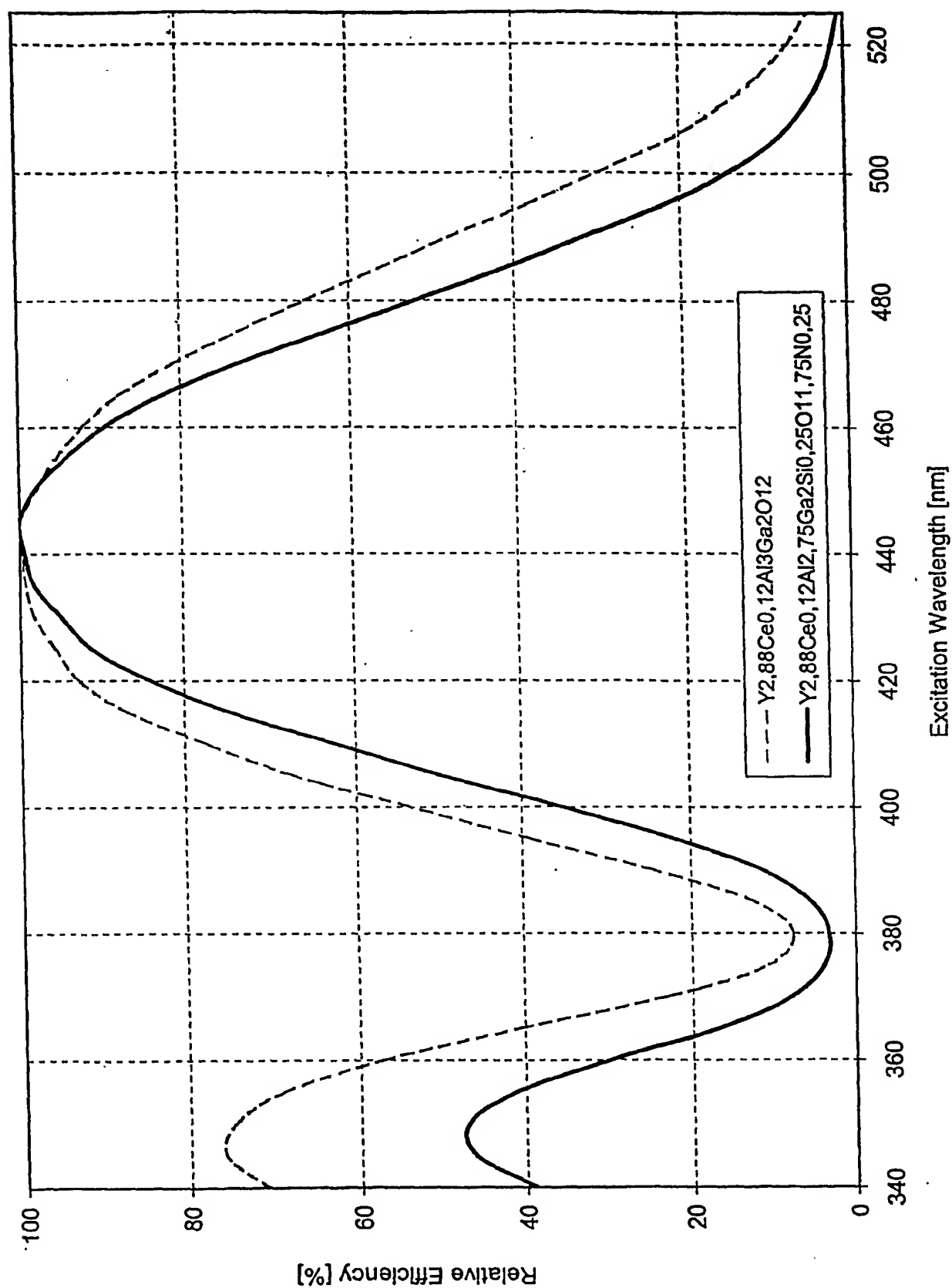


FIG. 10

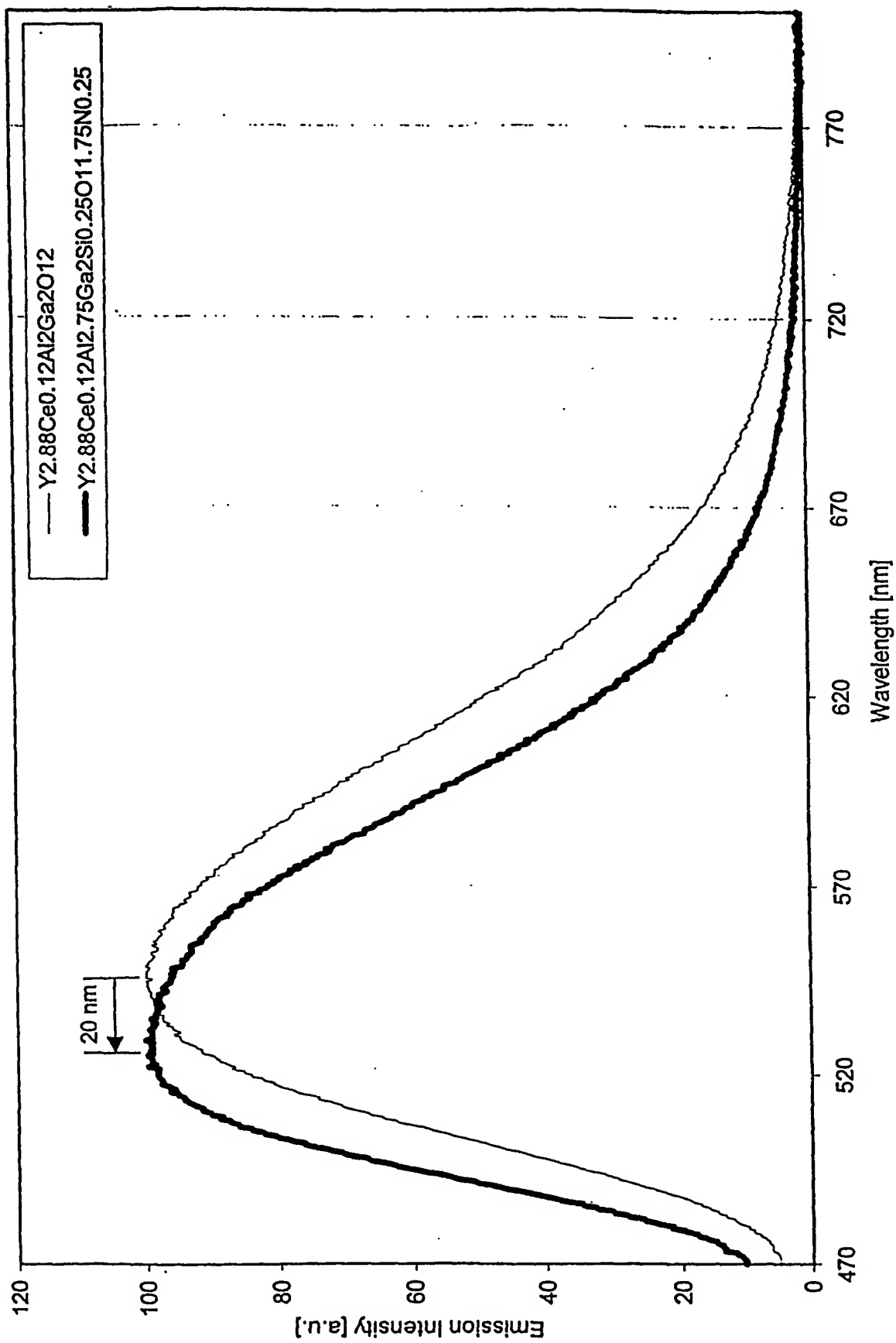


FIG. 11

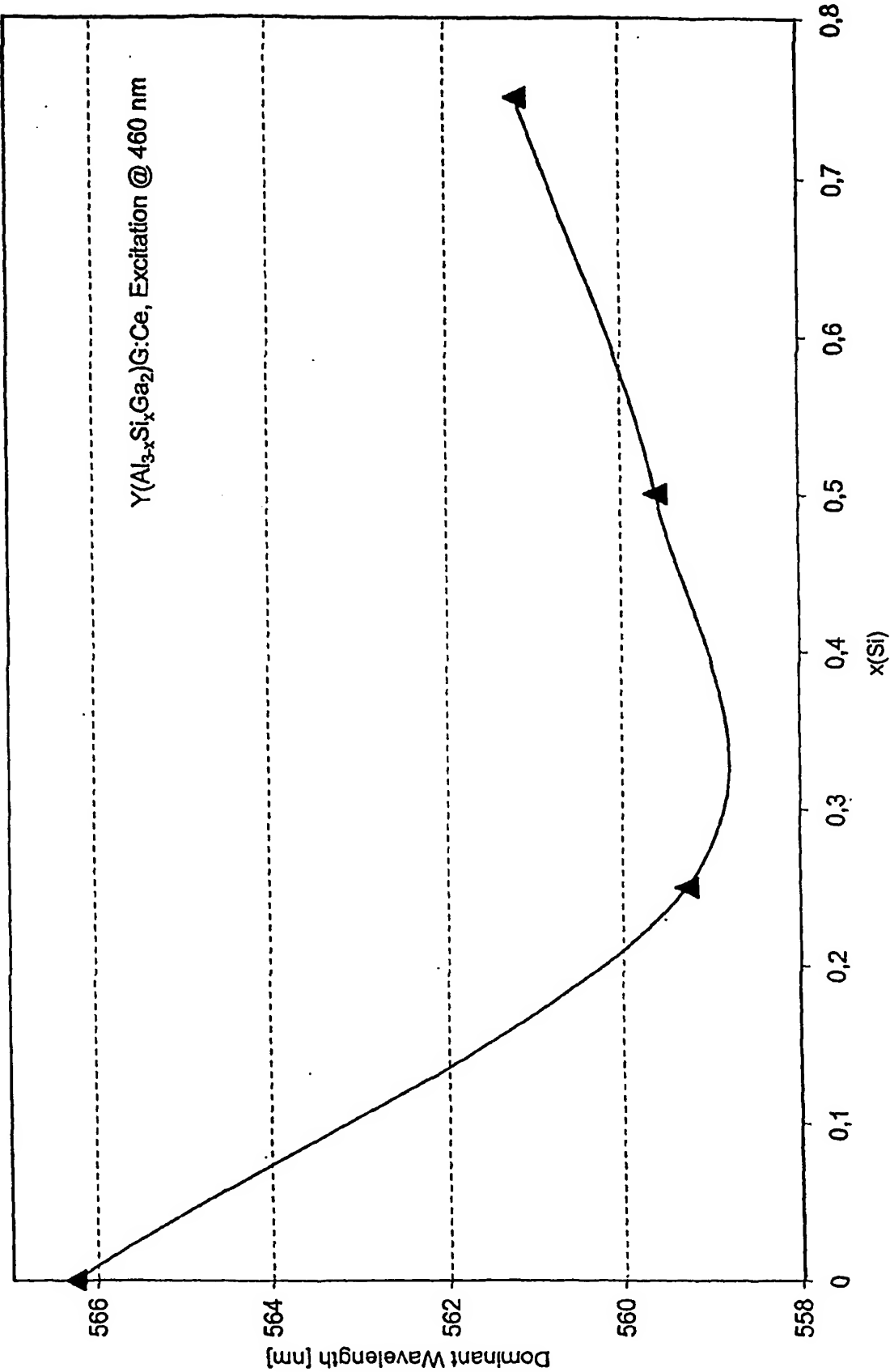


FIG. 12

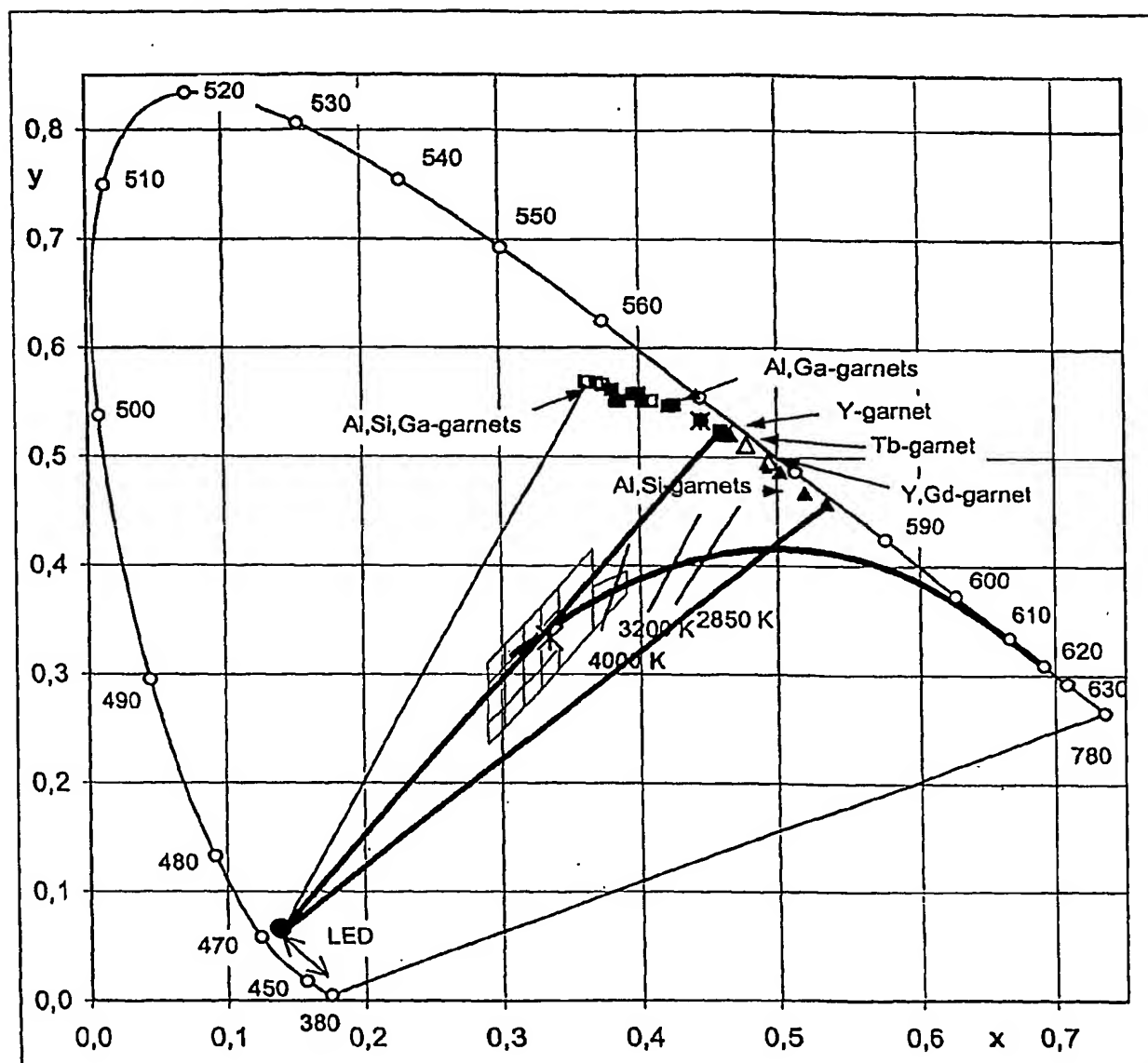


FIG. 13

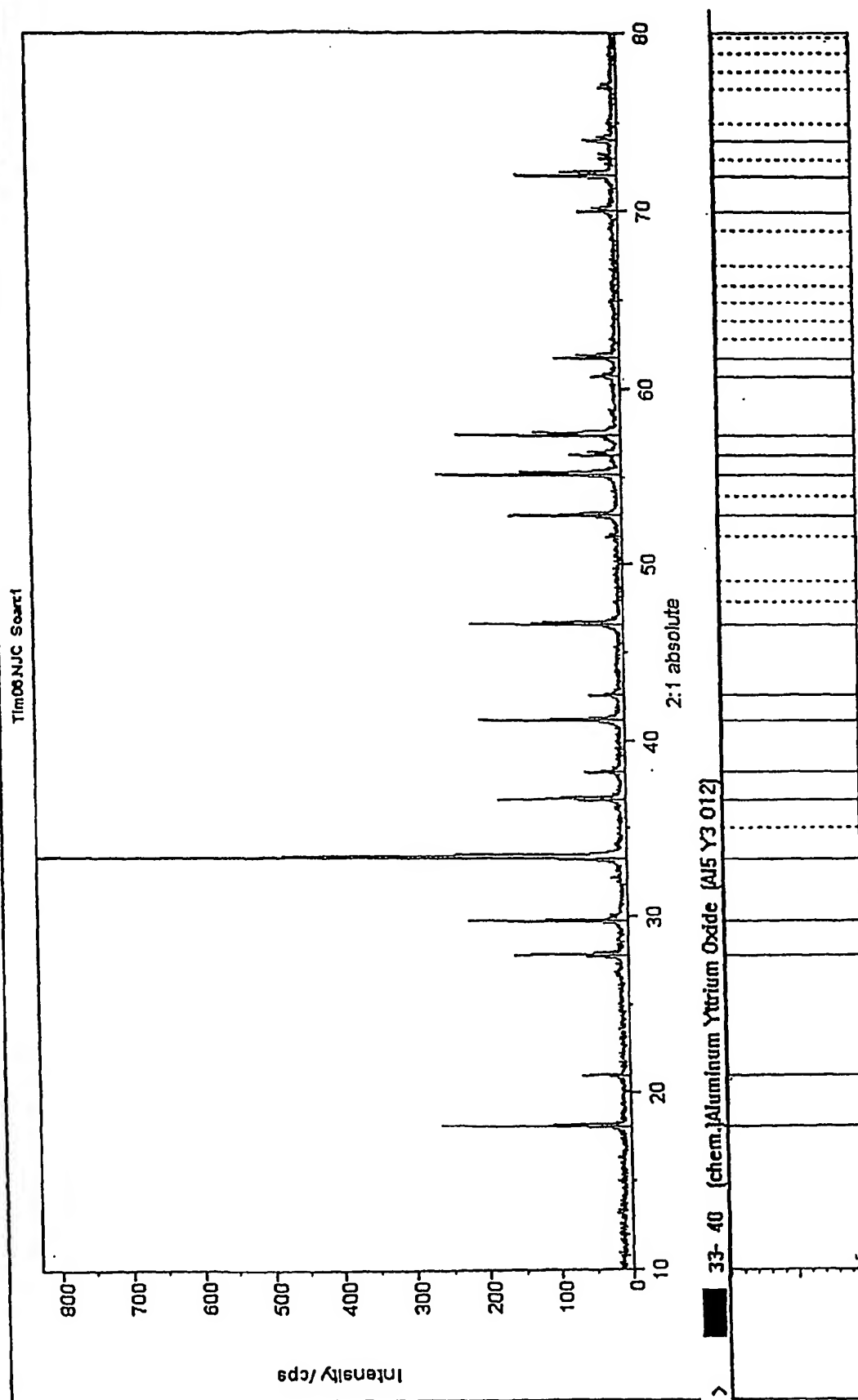


FIG. 14

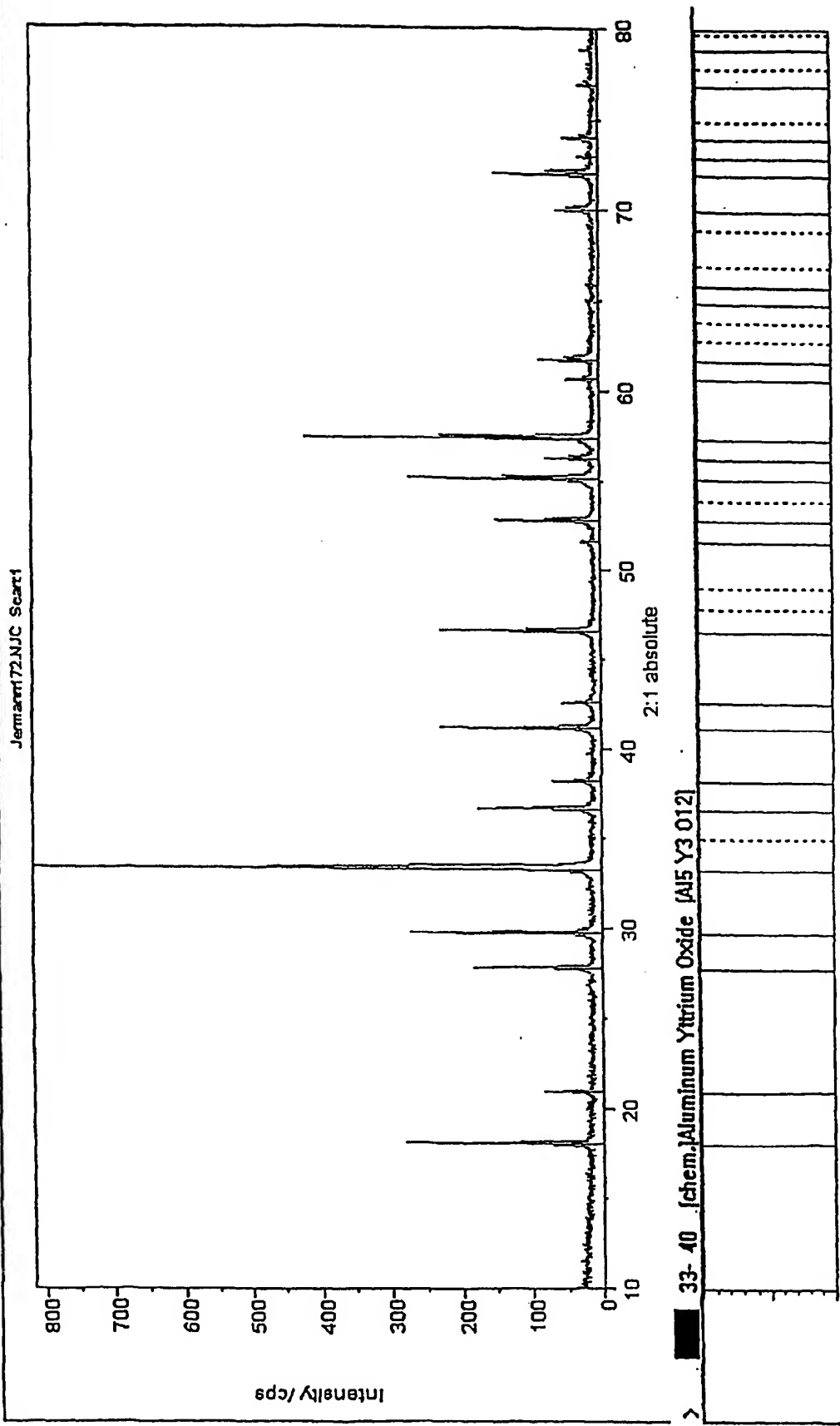


FIG. 15



Messzeit/Schritt [s]: 1

Schrittweite [°]: 0.01

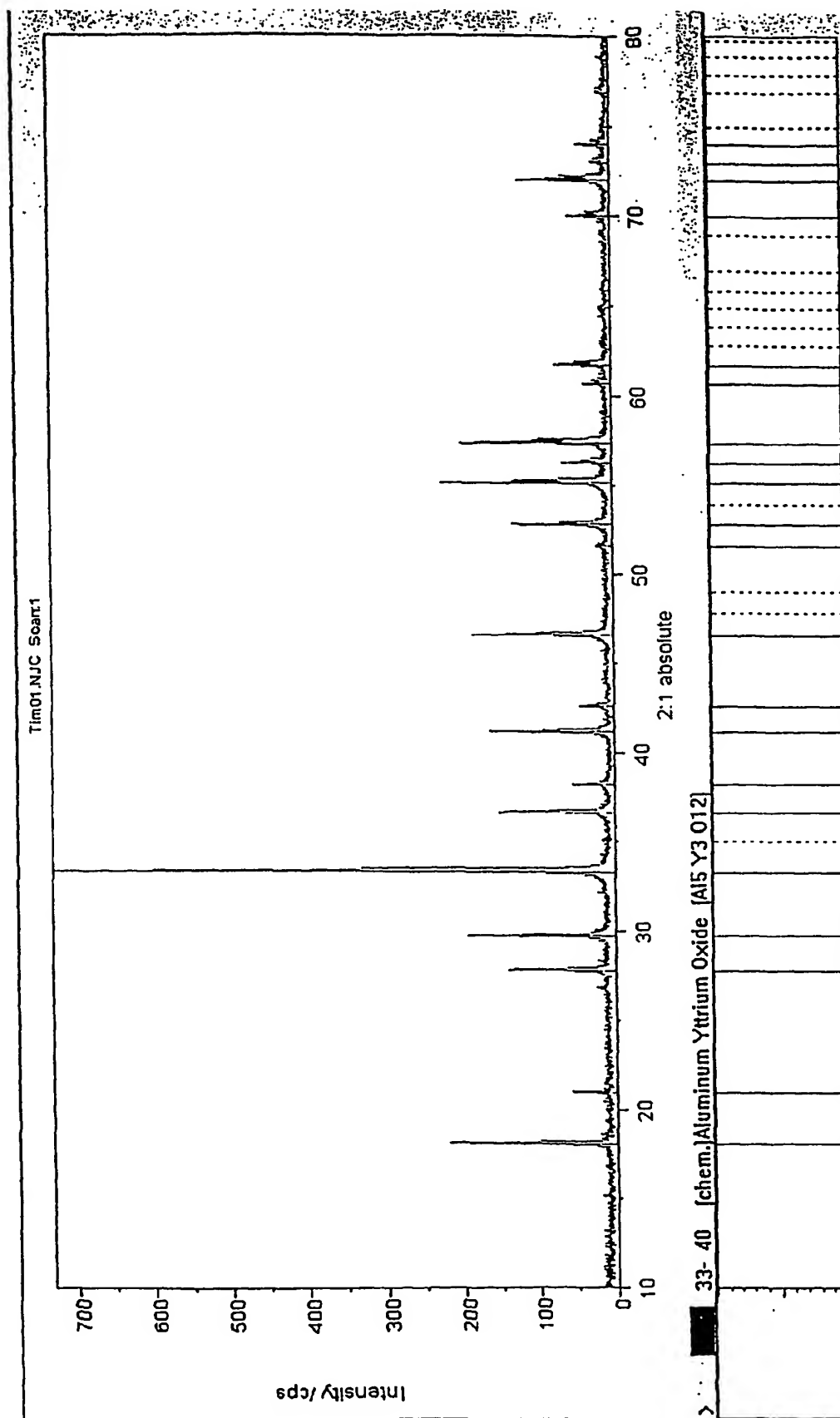
Winkelbereich [°2 $\theta$ ]: 10-80  
Probe: Y(Al<sub>4.5</sub>Si<sub>0.5</sub>)G:Ce

FIG. 16

Messzeit/Schritt [s]: 1

Schrittweite [°]: 0.01

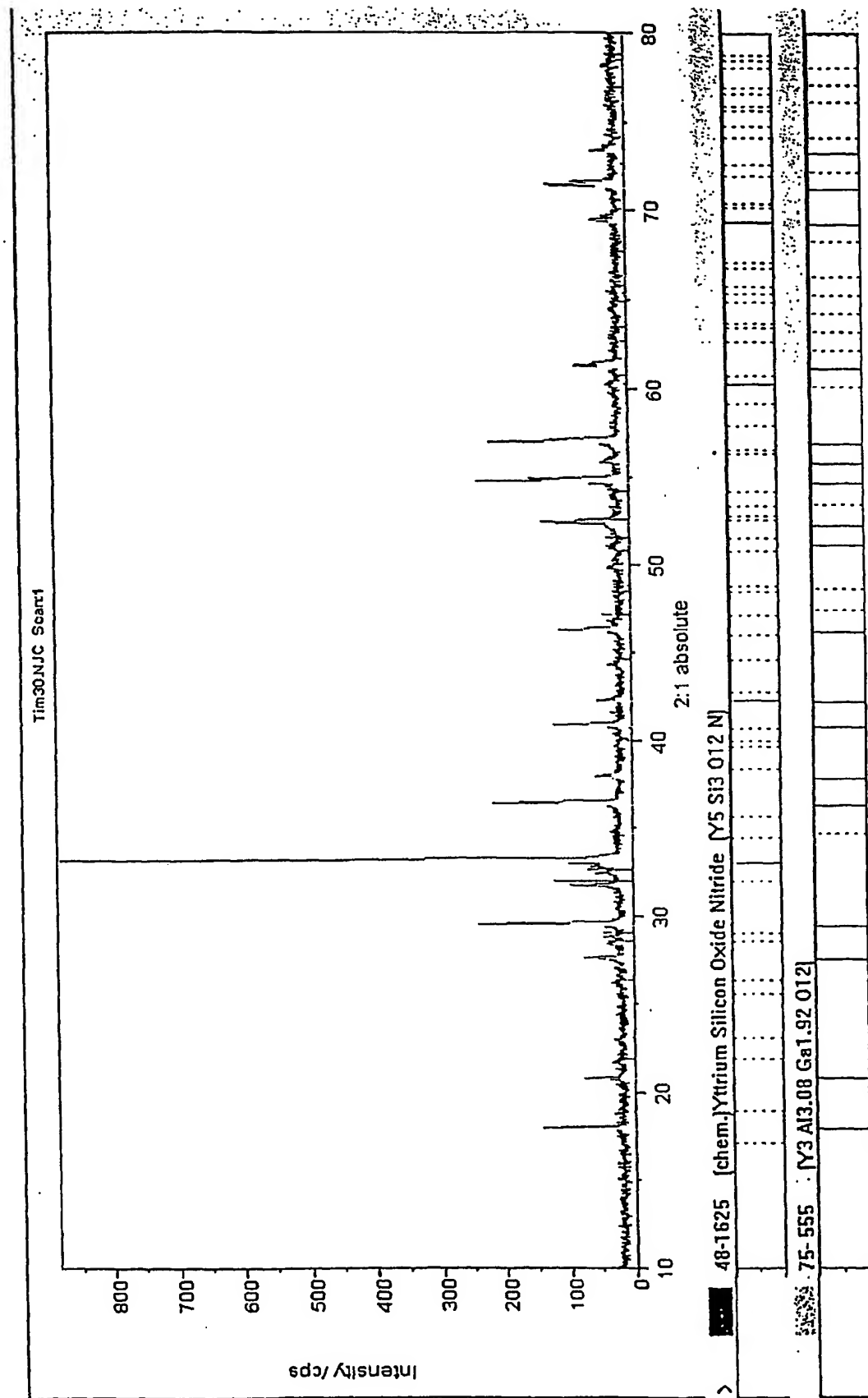
Winkelbereich [°2 $\theta$ ]: 10-80Probe:  $\text{Y}_{2.88}\text{Ce}_{0.12}\text{Al}_{2.75}\text{Ga}_2\text{Si}_{0.25}\text{O}_{11.75}\text{N}_{0.25}$ 

FIG. 17

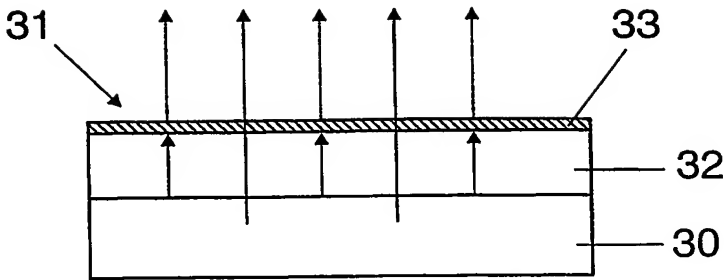


FIG 18

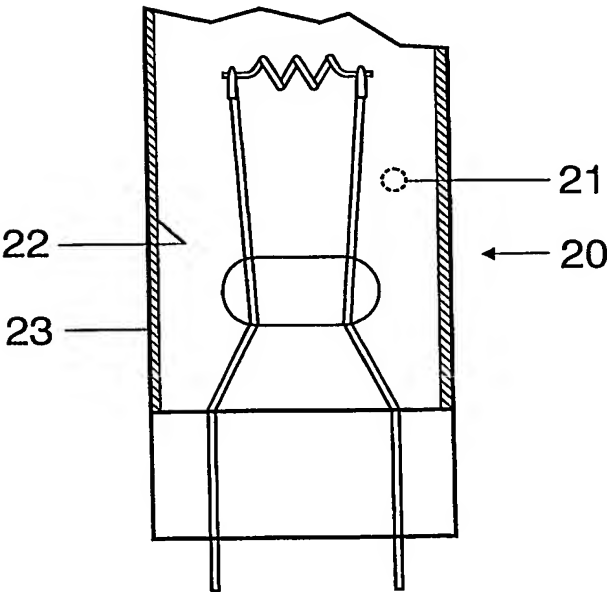


FIG 19

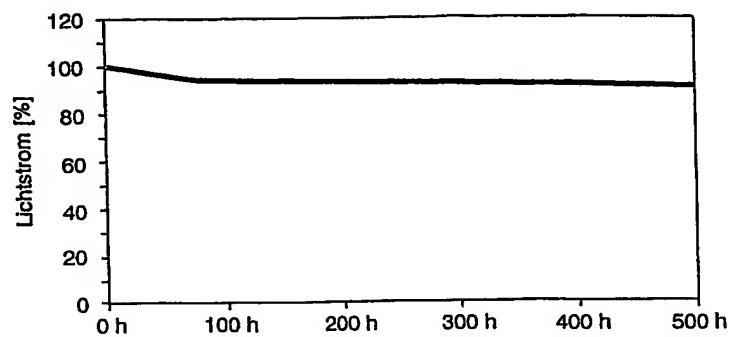


FIG 20a

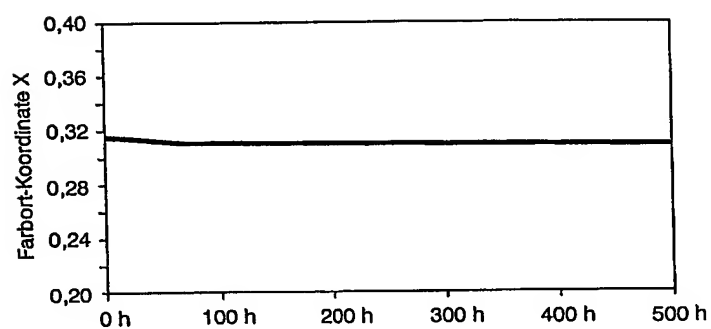


FIG 20b

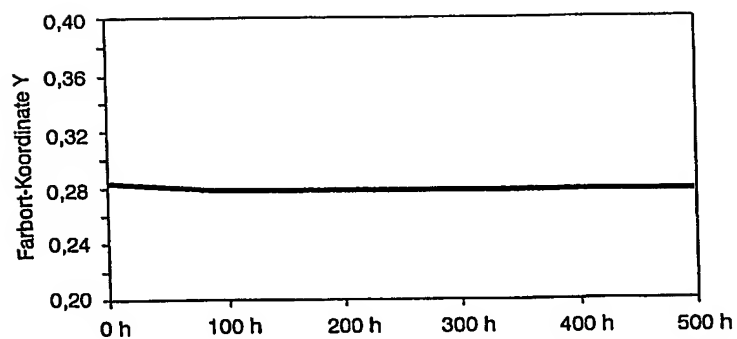


FIG 20c

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/002756

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09K11/78 C09K11/79 C09K11/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 550 256 A (BERKSTRESSER ET AL) 29 October 1985 (1985-10-29) column 3 - column 4	1-15
A	US 4 314 910 A (BARNES ET AL) 9 February 1982 (1982-02-09) the whole document	1-15
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2005

Date of mailing of the international search report

24/05/2005

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doslik, N

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/002756

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHMULOVICH J ET AL: "SINGLE-CRYSTAL RARE-EARTH-DOPED YTTRIUM ORTHOSILICATE PHOSPHORS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 135, no. 12, 1 December 1988 (1988-12-01), pages 3141-3151, XP000134318 ISSN: 0013-4651 the whole document	1-15
A	US 2002/195587 A1 (SRIVASTAVA ALOK MANI ET AL) 26 December 2002 (2002-12-26) the whole document	1-15
A	US 2003/001495 A1 (LIU RU-SHI ET AL) 2 January 2003 (2003-01-02) the whole document	1-15
A	EP 1 121 000 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1 August 2001 (2001-08-01) the whole document	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002756

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4550256	A	29-10-1985	DE 3461826 D1 EP 0142931 A1 JP 60144381 A	05-02-1987 29-05-1985 30-07-1985
US 4314910	A	09-02-1982	GB 1589964 A DE 2739437 A1 FR 2363617 A1 JP 53031584 A	20-05-1981 09-03-1978 31-03-1978 24-03-1978
US 2002195587	A1	26-12-2002	CN 1513209 A EP 1393385 A1 JP 2004529252 T WO 02099902 A1	14-07-2004 03-03-2004 24-09-2004 12-12-2002
US 2003001495	A1	02-01-2003	DE 10202741 A1 JP 2003027056 A	16-01-2003 29-01-2003
EP 1121000	A	01-08-2001	US 6700322 B1 EP 1120838 A2 EP 1121000 A2 JP 2001223078 A JP 2001257081 A TW 480899 B US 2002190661 A1 US 6515417 B1 US 2004251818 A1 US 2004061107 A1 US 6661029 B1 US 2001033135 A1	02-03-2004 01-08-2001 01-08-2001 17-08-2001 21-09-2001 21-03-2002 19-12-2002 04-02-2003 16-12-2004 01-04-2004 09-12-2003 25-10-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002756

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09K11/78 C09K11/79 C09K11/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 550 256 A (BERKSTRESSER ET AL) 29. Oktober 1985 (1985-10-29) Spalte 3 - Spalte 4	1-15
A	US 4 314 910 A (BARNES ET AL) 9. Februar 1982 (1982-02-09) das ganze Dokument	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doslik, N



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002756

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SHMULOVICH J ET AL: "SINGLE-CRYSTAL RARE-EARTH-DOPED YTTRIUM ORTHOSILICATE PHOSPHORS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, Bd. 135, Nr. 12, 1. Dezember 1988 (1988-12-01), Seiten 3141-3151, XP000134318 ISSN: 0013-4651 das ganze Dokument	1-15
A	US 2002/195587 A1 (SRIVASTAVA ALOK MANI ET AL) 26. Dezember 2002 (2002-12-26) das ganze Dokument	1-15
A	US 2003/001495 A1 (LIU RU-SHI ET AL) 2. Januar 2003 (2003-01-02) das ganze Dokument	1-15
A	EP 1 121 000 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1. August 2001 (2001-08-01) das ganze Dokument	1-15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002756

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4550256	A	29-10-1985	DE 3461826 D1 EP 0142931 A1 JP 60144381 A	05-02-1987 29-05-1985 30-07-1985
US 4314910	A	09-02-1982	GB 1589964 A DE 2739437 A1 FR 2363617 A1 JP 53031584 A	20-05-1981 09-03-1978 31-03-1978 24-03-1978
US 2002195587	A1	26-12-2002	CN 1513209 A EP 1393385 A1 JP 2004529252 T WO 02099902 A1	14-07-2004 03-03-2004 24-09-2004 12-12-2002
US 2003001495	A1	02-01-2003	DE 10202741 A1 JP 2003027056 A	16-01-2003 29-01-2003
EP 1121000	A	01-08-2001	US 6700322 B1 EP 1120838 A2 EP 1121000 A2 JP 2001223078 A JP 2001257081 A TW 480899 B US 2002190661 A1 US 6515417 B1 US 2004251818 A1 US 2004061107 A1 US 6661029 B1 US 2001033135 A1	02-03-2004 01-08-2001 01-08-2001 17-08-2001 21-09-2001 21-03-2002 19-12-2002 04-02-2003 16-12-2004 01-04-2004 09-12-2003 25-10-2001